Российская академия наук Институт океанологии им. П.П. Ширшова

И.П. Чубаренко, Е.Е. Есюкова, Л.И. Хатмуллина, О.И. Лобчук, И.А. Исаченко, Т.В. Буканова

МИКРОПЛАСТИК В МОРСКОЙ СРЕДЕ

Москва Научный мир 2021 УДК 550.4.08 ББК 20.171 Ч 81



Издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 21-15-00007. Не подлежит продаже.

Рецензенты: Я.Ю. Блиновская, проф., д-р техн. наук, Дальневосточный федеральный университет А.Г. Зацепин, д-р физ.-мат. наук, Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН

Чубаренко, И.П.

Ч 81 Микропластик в морской среде : монография / И.П. Чубаренко, Е.Е. Есюкова, Л.И. Хатмуллина, О.И. Лобчук, И.А. Исаченко, Т.В. Буканова. Москва : Научный мир, 2021. – 520 с. : 20 с. цв. ил.

ISBN 978-5-91522-513-7

Мелкие частицы пластика (микропластик (МП), < 5 мм) обнаружены в Мировом океане повсеместно, от поверхности до дна, от льдов Арктики до вод Антарктики. Их свойства отличаются от свойств естественных частиц и при этом заметно изменяются со временем пребывания в окружающей среде, поэтому описание переноса микропластика в океане и закономерностей его накопления требуют дополнительных, целенаправленных и глубоко междисциплинарных усилий.

В книге приводятся современные сведения об уровне загрязнения Мирового океана пластиком и наблюдаемых свойствах частиц морского микропластика, о простых аналитических моделях их описания и разработке параметризаций на базе лабораторных экспериментов. Обобщены результаты натурных исследований загрязнения микропластиком водной толщи, донных и пляжевых отложений Балтийского моря, приведено детальное описание используемых методов отбора и обработки проб, экстракции и идентификации частиц микропластика.

Издание рассчитано на ученых океанологов, а также студентов и аспирантов соответствующих специальностей, но будет полезно и самому широкому кругу читателей, показывая невероятную уязвимость природной среды нашей маленькой планеты.

> УДК 550.4.08 ББК 20.171

ISBN 978-5-91522-513-7

© Чубаренко И.П., Есюкова Е.Е., Хатмуллина Л.И., Лобчук О.И., Исаченко И.А., Буканова Т.В., 2021 © Оформление. Издательство «Научный мир», 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение	11
Часть I. Мировой океан пластика	15
Глава 1. Пластик и микропластик в морской среде	17
§ 1.1. Общая картина загрязнения Мирового океана пластиком	17
§ 1.2. Размерные классы пластикового мусора и источники морского	25
микропластика	25
§ 1.3. Потенциальные угрозы окружающей среде и человеку	30
§ 1.4. Пластик как материал: структура молекул и общие физические	
свойства синтетических полимеров	37
Глава 2. Наблюдаемые свойства частиц морского микропластика	50
§ 2.1. Размеры частиц МП и их распределение	52
§ 2.2. Распределение видов полимеров в морской среде	61
§ 2.3. Форма и текстура поверхности частиц МП	65
§ 2.4. Цвет	71
Глава 3. Изменение свойств частиц микропластика со временем	74
§ 3.1. Деградация: старение материала, фрагментация, минерализация	74
§ 3.2. Биообрастание	80
§ 3.3. Агрегация	83
§ 3.4. Интегральная плотность частиц МП в окружающей среде	87
Часть II. Упрощённые теоретические модели описания свойств	00
частиц микропластика	89
Глава 4. Простые балансовые и геометрические модели отдельной	
частицы	91
§ 4.1. Парусность, горизонтальный перенос ветром	91
§ 4.2. Биообрастание частиц разной формы	95
§ 4.3. Оседание частицы в неподвижной жидкости	96

Глава 5. Упрошённые модели распределений форм, плотностей	
и размеров частиц микропластика	9
§ 5.1. Модель распределения размеров частиц МП	9
§ 5.2. Модель распределения форм частиц МП10	00
§ 5.3. Модель распределения плотностей частиц МП10	01
Глава 6. Моделирование вероятностного распределения терминальной	
скорости оседания частиц микропластика 1	03
§ 6.1. Постановка задачи и исходные посылки10	03
§ 6.2. Учёт распределений частиц МП по размеру, плотности и форме10	05
§ 6.3. Распределение терминальных скоростей оседания и всплытия10	05
часть п. лаоораторный эксперимент и разработка	^^
параметризации 10	09
$\Gamma_{\pi,\alpha,\alpha,\gamma}$ 7 Осолоцию изстин микроплостика в морской срово 1	11
8 7 1. Продоци изд скорости, осонания (ридрараниноская крупности)	11
3 7.1. Предельная скорость оседания (пидравлическая крупность)	12
частицы. теоретические предпосылки	10
8 7.3. Измерение вертикальных скоростей оседания и всплытия частиц инг. 1 8 7.3. Хараутар прихония изстиц МП и полузуппиринеские зарисимости 1	19 75
8 7.5. Характер движения частиц или и полуэмпирические зависимости 1. 8 7.4. Процессы, влидющие из оселение изстиц МП в условиях резльной	23
у 7.4. процессы, влияющие на оседание частиц илт в условиях реальной 1'	33
морской среды	55
Глава 8. Подходы к исследованию взмучивания и переноса частиц МП	
в придонном слое14	42
§ 8.1. Общие положения14	42
§ 8.2. Перенос микропластикового загрязнения в каньоне Назаре́14	44
§ 8.3. Эрозия частиц МП по сравнению с естественным осадком14	46
§ 8.4. Перенос и захоронение МП в глубоководных отложениях	
мутьевыми потоками14	49
§ 8.5. Наблюдение особенностей движения частиц МП различных форм	
на дне с различной шероховатостью1	50
§ 8.6. Заключительные замечания1	52
Глава 9. Фрагментация пластика в прибойной зоне моря 1	54
8 9.1. Механическая фрагментация пластика в условиях окружающей	-
срелы: состояние исслелований	55
§ 9.2. Постановка залачи и методика проведения экспериментов	57
§ 9.3. Генерация МП в прибойной зоне с различными типами пляжевых	
отложений	64
§ 9.4. Фрагментация различных видов пластика в прибойной зоне с	
грубым осадком: развитие пронесса во времени	70
§ 9.5. От лабораторного эксперимента – к приложениям	86

Оглавление	
Часть IV. Натурные наблюдения в Балтийском море	197
Глава 10. Распределение пластикового мусора по поверхности и	0.01
В ТЕЛЕ ПЛЯЖа	201
9 10.1. уровень загрязнения, происхождение и пространственное распроизование молекское из происхождение и пространственное	
распределение морского мусора на пляжах и в приорежной	202
50не литвы 8 10 2 Спариение метолов OSDAR памок (Frame-метол) и граблей	,202
(Rake-метол) на пляжах Германии и Литвы	204
§ 10.3 Программа мониторинга пляжей метолом OSPAR на побережье	
Германии (остров Рюген)	212
§ 10.4. Сигаретные фильтры и окурки на пляжах Балтийского моря	216
§ 10.5. Оценка загрязнения морским мусором побережий	
Калининградской области (Россия) с использованием	
метода OSPAR	221
§ 10.6. Пластик и микропластик на песчаных пляжах Юго-Восточной	
Балтики (Калининградская область, Россия)	225
§ 10.7. Трёхмерное распределение антропогенных микрочастиц в толще	
песчаных пляжей	230
§ 10.8. Национальный парк «Куршская коса»	238
§ 10.9. Новый источник загрязнения морской среды пластиковым	0.45
мусором: геосинтетические материалы	245
Глава 11. Микропластик в водной толще Балтийского моря	251
§ 11.1. Современное состояние исследований	251
§ 11.2. Микропластик и микромусор в водной толще собственно	
Балтийского моря	254
§ 11.3. Вариации содержания микропластика в водной толще	
стратифицированного Балтийского моря: исследования	
с использованием нового прибора PLEX для отбора проб	262
Глава 12. Микропластик в донных осадках Балтийского моря	279
§ 12.1. Современное состояние исследований	279
§ 12.2. Микропластик в донных отложениях Юго-Восточной Балтики:	
методика количественного определения МП и первые результаты	285
§ 12.3. Эффективность извлечения микропластика из донных отложений	
Балтийского моря с помощью мюнхенского сепаратора	299
§ 12.4. Данные о загрязнении микропластиком проб донных отложений	
Балтийского моря в 2015–2016 годах	313
Часть V. Методики: отбор проб, пробоподготовка, экстракция,	
идентификация	321

Глава 13. Методы отбора проб 323

§ 13.1. Водная толща	325
§ 13.2. Пляжевые отложения	331
§ 13.3. Донные отложения	337
Глава 14. Этапы и методики экстракции частиц МП из проб	339
§ 14.1. Консервация, хранение проб	339
§ 14.2. Контроль качества	341
§ 14.3. Пробоподготовка, основные этапы экстракции частиц МП	343
Глава 15. Методы анализа MII	353
§ 15.1. Идентификация MII	353
§ 15.2. Физико-химические характеристики	355
§ 15.3. Определение химического состава МП и вида полимера	358
§ 15.4. Выражение количественного содержания частиц МП в образцах	
пляжевых отложений, в водном столбе, в донных отложениях	360
Заключение. Олноразовая планета?	363
Библиографический список	365
Приложения	435
•	
Предметный указатель	497

ПРЕДИСЛОВИЕ

Синтетические полимеры, в том числе пластик, вошли в нашу повседневную жизнь всего 60–70 лет назад – лёгкие и дешёвые материалы, с огромным спектром самых нужных свойств. Но их прочность, химическая инертность, устойчивость к воде и свету, помноженные на легкомыслие человека эпохи потребления, сыграли злую шутку со всей планетой – пластик в окружающей среде теперь с нами навсегда, и Мировой океан становится его главным накопителем. Сегодня мелкие частицы пластика (микропластик, <5 мм) обнаруживаются повсюду: во льдах Арктики и на пляжах необитаемых островов, в воздухе городов и в осадках глубоководных впадин, в водах труднодоступных северных озёр и горных рек... Пространственно-временные масштабы возможных последствий пластикового загрязнения оказываются примерно такими же, как и масштабы глобальных проблем изменения климата – это всепланетный охват и сотни лет.

Оказалось, что пластик, в отличие от других материалов, производимых человеком – металла, бетона, стекла, керамики, – ещё и активно взаимодействует с биотой: одни живые организмы используют его поверхность как удобный субстрат для колонизации, другие – как средство передвижения с океанскими течениями на сотни и тысячи километров, третьи – как привлекательный корм для себя и потомства. Чем это может грозить Жизни и Человеку? На данный момент ответа у нас нет, а зачастую даже не поставлены и сами вопросы. Обращаясь к истории развития наук о Мировом океане, можно сказать, что сегодня исследования пластика в морской среде находится ещё на этапе «географических открытий» и отдельные наблюдения пока складываются в довольно пёструю картину.

Микропластик – понятие собирательное. Свойства частиц микропластика не только разнообразны и специфичны, но и изменяются со временем пребывания в морской среде, причём изменяются в зависимости как от внешних условий (и абиотических, и биотических), встречаемых каждой конкретной частицей, так и от её собственных свойств – формы, размера, цвета, химического состава, состояния поверхности, степени кристалличности материала и многого другого. Многие аспекты изменения свойств, переноса, накопления нового вида загрязнения носят существенно комплексный характер, требующий одновременного учёта и физических, и химических, и биологических факторов.

В этой книге затронута только небольшая часть вопросов – из числа тех, по которым удалось к настоящему времени достичь некоторого понимания. Более того, в силу научной специализации авторов явное предпочтение отдано задачам физической океанографии. Некоторую общую информацию по вопросам биологического и химического характера, почерпнутую главным образом из публикаций, читатель может найти только в начальных главах книги и в её конце – в разделе, посвящённом методам исследований.

Ещё одно ограничение, добровольно наложенное на себя авторами: в книге не затронута тема численного моделирования переноса и накопления частиц микропластика в морях и океанах. Имея одновременно и опыт численного моделирования в физической океанографии, и опыт работы с реальным морским микропластиком, мы ясно осознаём трудности стандартных подходов в симуляции поведения в морской среде таких специфических объектов. Поэтому главные усилия наших исследований направлены на (1) натурные наблюдения распределения и характеристик частиц микропластика в морской среде, (2) их формализацию и (3) разработку параметризаций специфических свойств частиц морского микропластика и их изменений со временем «жизни» частицы в морской среде. Надеемся, что представленные результаты будут полезны коллегам, аспирантам, студентам самых различных научных специализаций.

Согласно логике изложения, материал разделён на пять частей: от общих вопросов и обзора публикаций – через аналитические модели и лабораторный эксперимент – к натурным наблюдениям и методикам исследований. Каждая из частей включает несколько глав, разделённых на параграфы. Для глав принята сквозная нумерация (*N*, от 1 до 15), параграфы внутри главы нумеруются последовательно в формате *N.m.*, а нумерация рисунков, таблиц и формул даётся в формате *N.m.k*, где *N.m* – номер параграфа в главе *N*, *k* – номер рисунка, таблицы или формулы внутри него. Таким образом, например, рисунок 5.3.1 – это первый рисунок параграфа 5.3, находящегося в главе 5. К номерам рисунков и таблиц, вынесенных на цветную вклейку и в приложение, добавлены обозначения ВК и П соответственно. При наименовании пластиков используются их международные аббревиатуры (например, LDPE, PS, PVC), расшифровка которых дана в таблице 1.1П (в Приложении).

Во введении и части I сделан обзор общих сведений по проблеме загрязнения Мирового океана пластиковыми отходами. Объёмы мирового производства синтетических полимеров и поступления пластиковых отходов в океан, распределение плавающего на поверхности мусора позволяют охарактеризовать главные источники и механизмы генерации микропластика. Обсуждаются потенциальные угрозы окружающей среде и человеку. Приводятся основные сведения о пластике как о материале. Главы 2 и 3 обобщают информацию о свойствах частиц микропластика, реально наблюдаемых в морской среде, а также о механизмах изменения этих свойств со временем.

В части II представлены простые аналитические модели описания свойств частиц микропластика. Они включают как простые балансовые и геометрические модели отдельной частицы (глава 4), так и варианты учёта распределений свойств частиц по размерам, форме и плотности (глава 5). В главе 6 приведены результаты моделирования вероятностного распределения терминальной скорости оседания/всплытия частиц микропластика, полученные на основе распределений свойств частиц по размеру, плотности и форме.

Часть III посвящена результатам лабораторных экспериментов. Рассматривается задача об оседании частиц микропластика различных форм, в том числе синтетических волокон (глава 7). Обсуждаются подходы и имеющиеся экспериментальные данные о взмучивании частиц микропластика различных форм со дна, покрытого естественным осадком (глава 8). Детально изложены результаты серий экспериментов по фрагментации различных видов пластика в прибойной зоне, а также примеры применения полученных зависимостей для описания интенсивности генерации частиц микропластика на песчаных и галечных берегах, при развитии шторма, для случая галечного мыса в окружении песчаных участков берега (глава 9).

Натурные наблюдения загрязнения микропластиком в регионе Балтийского моря – на его пляжах, в водной толще и донных осадках – представлены в части IV. Мы сочли важным включение информации по загрязнению пляжей морским антропогенным мусором, поскольку именно он является самым существенным источником микропластика. Отсутствие стандартизованных методов исследований – сегодня одна из главных проблем «пластиковой науки», поэтому им уделено повышенное внимание.

Часть V, мы надеемся, будет востребована практиками: в ней суммируется информация о применяемых сегодня методах отбора проб воды, донного осадка и пляжевых отложений на содержание частиц микропластика, о методиках пробоподготовки, об этапах экстракции и методах идентификации. Приводятся требования по контролю внешнего загрязнения, варианты представления результата в различных единицах измерения и прочие «мелочи», определяющие качество конечного результата и возможность его сравнения с другими исследованиями. В приложение вынесена информация, для которой удобна табличная форма её представления.

Как проведение исследований, так и написание книги – это глубоко совместная работа авторского коллектива. Тем не менее лидирующие роли соавторов при написании различных глав распределились в соответствии с направлениями основных научных интересов каждого. Синтез натурных наблюдений загрязнения микропластиком в Балтийском море (глава 10) и описание методик работы (главы 11–15) подготовлены Еленой Евгеньевной Есюковой. Исследование вопросов оседания частиц микропластика (глава 7), включая анализ публикаций, посвящённых вопросам их биообрастания и агрегации с частицами органической и минеральной взвеси (в главе 3), выполнено Лилией Ильдусовной Хатмуллиной. Проведение мониторинга морского мусора по методикам OSPAR на побережье Калининградской области и оценка его результатов в контексте загрязнения пляжей Балтийского моря (глава 10) – вклад Ольги Ивановны Лобчук. Описание аналитических моделей отдельной частицы и распределения свойств частиц микропластика (главы 4–6), обзор лабораторных экспериментов по их взмучиванию (глава 8) подготовлены Игорем Александровичем Исаченко. При написании остальных глав важную роль играло многократное обсуждение материала, так что все авторы несут равную ответственность за результат. Самая трудоёмкая часть подготовки рукописи к изданию – работа с иллюстрациями – выполнена Татьяной Васильевной Букановой.

Авторы выражают искреннюю благодарность коллегам, вместе с которыми были получены и опубликованы представленные в книге результаты: канд. физ.-мат. наук А.В. Багаеву и канд. физ.-мат. наук А.И. Мизюку (Морской гидрофизический институт, Севастополь), канд. техн. наук М.Б. Зобкову (Институт водных проблем Севера Карельского научного центра РАН, Петрозаводск), канд. физ.-мат. наук А.Ю. Зюбину (Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград), И.В. Ефимовой, А.Е. Куприяновой, а также многим коллегам, участвовавшим в экспедициях и обработке проб. Большую помощь в подготовке рукописи к печати оказала Н.Н. Мартынюк.

При подготовке книги использовались результаты, полученные авторами при работе над проектами РНФ (15-17-10020, 19-17-00041), РФФИ (18-55-76001, 18-55-76002, 18-35-00553, 19-35-50028; 19-45-393006), 22805/2019 (MOTION, the Swedish Institute) и в рамках рабочей группы SCOR WG 153 (FLOTSAM).

ВВЕДЕНИЕ

«Материал XXI века» – именно так говорили о новом продукте нефтехимии, пластике, в середине века XX, когда начиналось его массовое производство. Широкому применению предшествовали почти 100 лет экспериментов по созданию пластических материалов различного назначения: от основанных на природных полимерах паркезина англичанина Александра Паркса (1855 г.), ксилонита Даниэля Спилла и целлулоида Джона Уэсли Хайата до работ американского химика бельгийского происхождения Лео Бакеланда и его промышленного пластика бакелита (патент 1909 г.), состоящего из синтетических молекул. В результате оказалось возможным недорогое производство из доступного сырья (угля, нефти, газа) материалов с огромным спектром свойств: от тонких плёнок до прочных бамперов машин, от невесомого строительного теплоизолятора до разнообразных текстильных волокон. Прочность, лёгкость, химическая инертность – и вот уже промышленное производство, медицина, быт стали немыслимы без пластиковых изделий, а мировое производство пластика в 2018 г. достигло почти 360 млн т в год [Plastics Europe, 2019]. Для осознания масштабов производства заметим, что общий вес 7.6 млрд жителей Земли в том же году составлял примерно 610 млн т. Таким образом, каждый год человечество производит более половины своего веса синтетических полимеров – материалов, период деградации которых в природных условиях исчисляется столетиями. По оценкам, с начала массового производства синтетических полимеров в 1950-х гг. общий объём выброса в морскую среду только плавучих пластмасс составил десятки миллионов тонн [Gever et al., 2017; Jambeck et al., 2015]. Очевидно, что паркезин, бакелит и все их более современные последователи, попавшие за 70 лет «пластиковой эры» в окружающую среду, до сих пор в ней находятся. Объём пластика в окружающей среде пополняется нарастающими темпами, причём в значительной мере это происходит за счёт изделий с очень коротким сроком полезной службы – одноразовой посуды, полиэтиленовых пакетов, разнообразной тары и упаковки.

О присутствии пластика в Мировом океане и связанной с этим потенциальной угрозой морским организмам впервые заговорили ещё в конце 40-х гг. прошлого века, описывая случаи запутывания птиц и морских млекопитающих в сетях, пакетах и прочем мусоре (см., например, [Jacobson, 1947]). В конце 60-х гг. прошлого века исследователи обратили внимание на присутствие пластика в пище морских обитателей, обнаружив его, в частности, в содержимом желудков 74% особей тихоокеанских альбатросов и их птенцов [Kenyon, Kridler, 1969]. В 1972 г. Эдвард Карпентер и Кеннет Смит (Woods Hole Oceanographic Institution, USA) в своей статье в журнале

Science представили результаты исследований в Саргассовом море. Они обнаружили около 3.5 тыс. пластиковых частиц (большей частью пеллет – пластиковых гранул диаметром 0.25–0.5 см, используемых в дальнейшем для производства пластиковых изделий) на квадратный километр морской поверхности [Carpenter, Smith, 1972]. Уже тогда, при обсуждении разрушающейся в окружающей среде поверхности собранных пеллет, у авторов возникли вопросы о возможном токсическом влиянии на биоту пластификаторов, стабилизаторов, красителей и других добавок, относительно легко выделяющихся из (инертного в целом) пластика. Помимо этого вскоре было показано, что, в отличие от других материалов, производимых человеком, например стекла, металла, керамики, синтетические полимеры оказываются включены в самые разные аспекты жизни биоты: кому-то шероховатая поверхность предоставляет комфортную новую среду обитания, кому-то служит средством передвижения на сотни километров, кому-то – привлекательной «пищей»...

Также в *Science*, уже в 2004 г. вышла ещё одна важная работа по этой проблеме. Ричард Томпсон (University of Plymouth, UK) с коллегами обнаружил мелкие частицы пластика (в основном волокна диаметром ~20 мкм) в осадках пляжей и подводного склона, а также в образцах планктона, отбиравшихся в ходе регулярного мониторинга с 1960-х гг. [Thompson et al., 2004]. По результатам анализа оказалось, что рост загрязнения со временем соответствовал увеличению объёмов производства синтетических волокон, указывая на вероятное усугубление проблемы в перспективе. Именно в этой статье авторы, обсуждая «микроскопический пластиковый мусор» (*microscopic plastic debris*), впервые предложили как его сокращение термин «микропластик» (*microplastics*). С этого времени количество работ, посвящённых распределению, переносу, накоплению, влиянию микропластика на живые организмы, растёт экспоненциально, к настоящему времени превысив тысячу научных статей в год (рис. 1).

Термин «микропластик» в русском языке стал применяться сравнительно недавно, и даже в научной литературе можно встретить различные варианты его использования. В этой книге мы будем употреблять термин «микропластик» в единственном числе, имея в виду собирательное значение слова, аналогично, например, морскому мусору. Характеризуя свойства конкретных частиц, мы будем говорить о «частицах микропластика», что соответствует правилам использования существительных, имеющих значение собирательности, в русском языке.

К настоящему времени присутствие пластикового мусора подтверждено во всех морских средах: от береговой линии до открытого океана (например, [Barnes et al., 2009]), от поверхности моря до морского дна [Schlining et al., 2013], в глубоководных отложениях [Woodall et al., 2014], в реках, озёрах и даже в арктических льдах [Obbard et al., 2014]. А также и в пресноводных озёрах, в свежем снеге, городском воздухе, в пищевой соли, питьевой воде, морепродуктах... Последствия этого для равновесия экосистем, жизнедеятельности живых организмов и человека пока неясны, но проникновение пластика в пищевые цепи и быстрый перенос океанскими течениями не могут не вызывать опасений. На нынешнем этапе, параллельно процессу «географических открытий», разрабатываются методики отбора и обработки проб на содержание микропластика, продолжается их унификация, позволяющая проводить сопоставление результатов разных исследований и дальнейший анализ.



Рис. 1. Ежегодное количество публикаций (статьи и обзоры), посвящённых изучению микропластика. По результатам поиска в базе данных Scopus в разделе «Науки об окружающей среде» по ключевому слову микропластик (до 1 января 2021 г.)

Однако слишком многие вопросы пока остаются без ответа, более того – часто они ещё даже не сформулированы должным образом. Условно их можно разделить на три группы: (1) каковы пути и механизмы переноса и накопления пластика в окружающей среде? (2) насколько он опасен для биоты? и (3) что нам с этим делать? В этой книге представлены отдельные исследования, относящиеся только к первой группе «вопросов XXI века» к пластиковому загрязнению окружающей среды.

Можно, пожалуй, сказать, что предназначение человека как бы заключается в том, чтобы уничтожить свой род, предварительно сделав земной шар непригодным для обитания...

Ж.Б. Ламарк (1820)

Часть І

Мировой океан пластика

Глава 1

ПЛАСТИК И МИКРОПЛАСТИК В МОРСКОЙ СРЕДЕ

§ 1.1. Общая картина загрязнения Мирового океана пластиком

Прежде чем обратиться к результатам наблюдений уровня загрязнения пластиком вод, осадков и побережий Мирового океана, приведём имеющиеся оценки объёмов пластиковых отходов, находящихся в окружающей среде и поступающих тем или иным путём в Мировой океан.

«Пластиковая эра» человечества началась в середине XX века, когда после Второй мировой войны синтетические полимеры нашли широкое применение в гражданской промышленности: в 1950 г. их производство в мире составило около 2 млн т [Geyer et al., 2017]. Сегодня оно выросло до порядка 360 млн т в год [Plastics Europe, 2019], так что интегрально с 1950 по 2020 г. уже произведено почти 9 млрд т пластика (включая синтетические волокна). По оценкам [Geyer et al., 2017], только около 9% этого количества было переработано, 12% – сожжено. Остальные 79% скопились на свалках или в природной среде, что в 2015 г. уже составляло 6.3 млрд т пластиковых отходов [Geyer et al., 2017]. Если текущие тенденции производства и обращения с отходами сохранятся, то к 2050 г. примерно 12 млрд т пластиковых отходов будут находиться на свалках и в окружающей среде (рис. 1.1.1) [Geyer et al., 2017].

Какая часть пластиковых отходов оказывается в результате в Мировом океане? Ответить на этот вопрос сложно, поскольку и объёмы производства и переработки пластика, и системы обращения с мусором значительно отличаются в разных странах, и пути пластика в океан до сих пор не ясны окончательно. Совместный анализ имеющихся данных об объёмах твёрдого мусора в разных странах мира, их экономическом статусе и плотности населения был проведён Джамбек с соавторами [Jambeck et al., 2015]. По их подсчётам, в 192 прибрежных странах в 2010 г. было произведено в общей сложности 275 млн т пластиковых отходов, при этом в океан за этот год поступило от 4.8 до 12.7 млн т. Какие именно страны вносят наибольший объём пластиковых отходов в морской мусор, определяется, прежде всего, численностью населения и качеством систем управления отходами. Если инфраструктура утилизации отходов останется на нынешнем уровне, то к 2025 г. можно прогнозировать рост количества пластика, поступающего в океан с суши, почти на порядок [Jambeck et al., 2015].



Рис. 1.1.1. Мировое производство и утилизация пластикового мусора: с 1950 по 2015 г. – по историческим данным, далее до 2050 г. – с сохранением трендов Рисунок адаптирован из [Geyer et al., 2017] с разрешения AAAS, Copyright © 2017

В условиях пока ещё очень ограниченного объёма собранной информации наиболее изучена картина загрязнения плавающим мусором поверхности Мирового океана. Используя спутниковые данные о траекториях плавающих в океане лагранжевых дрифтеров, Максименко с соавторами [Maximenko et al., 2012] провели серию численных экспериментов, моделирующих долгосрочную эволюцию изначально однородного массива плавающих объектов (морского мусора). Эксперименты выявили пять основных мест скопления, расположенных в субтропиках, с центрами в районе 30-й широты, что приблизительно соответствует центрам глобальных океанических круговоротов. Наличие и расположение всех пяти зон накопления уже подтверждены прямыми измерениями концентраций плавающего мусора и микропластика на поверхности моря: в северной части Тихого океана [Howell et al., 2012; Law et al., 2014; Lebreton et al., 2018] и в Северной Атлантике [Law et al., 2010], в южной части Индийского [Eriksen et al., 2014] и Тихого океанов [Eriksen et al., 2013; Martinez et al., 2009], в Южной Атлантике [Eriksen et al., 2014].

Учёт плотности населения в прибрежной зоне океана как характеристики количества поступающего в океан мусора позволил уточнить результаты моделирования плавающего морского мусора [Van Sebille et al., 2012]. В такой постановке перенос и концентрация поверхностных трассеров через 10, 50, 100, 1000 лет не только подтвердили формирование пяти крупных пятен в океане, но и предсказали возникновение шестого пятна концентрации мусора в Баренцевом море, а также более мелких скоплений в крупных заливах, например в Бискайском (рис. 1.1.2). И очертания пятен, и плотность мусора в них меняются со временем: пятно в Баренцевом море формируется позже остальных и постепенно разрастается, в то время как зона скопления в Индийском океане уменьшается, «передавая» свой мусор другим «мусорным континентам». В июле 2012 г. наблюдения с вертолёта и с борта немецкого исследовательского судна Polarstern подтвердили наличие плавающего мусора в Баренцевом море и проливе Фрама в концентрации от 0 до 0.216 шт./км, в среднем 0.001±0.005 шт./км; все наблюдаемые плавучие объекты были пластиковыми [Bergmann et al., 2016]. При всех сложностях сравнения данных различных исследований, в отсутствие общепринятых методик (см. часть IV), авторам удалось сравнить их результат, полученный наблюдениями с борта судна, с данными по другим регионам Мирового океана. Оказалось, что количество плавающих обломков в районе Баренцева моря / пролива Фрама (0.0039 шт./км) немного выше, чем в Антарктике (0.0013 шт./км) и субантарктическом Южном океане (0.0015 шт./км), но намного ниже, чем в более низких широтах: в умеренной зоне Южного океана (0.0217 шт./км), южной части Тихого океана (0.0768 шт./км), в Южной Атлантике (0.1030 шт./км), Бенгальском заливе (0.2484 шт./км), Малаккском проливе (15.9389 шт./км) [Bergmann et al., 2016].

По натурным данным, для плавающих частиц пластика размером > 500 мкм пиковые концентрации в субтропических океанических круговоротах составляют сотни килограммов пластика и более одного миллиона штук на кв. километр [Eriksen et al., 2014; Goldstein et al., 2012; Law et al., 2014, 2010; Lebreton et al., 2018; Van Sebille et al., 2015]. В условиях острого недостатка данных натурных наблюдений особенно важным инструментом исследований становится численное моделирование. Эриксен с соавторами [Eriksen et al., 2014], используя численное моделирование и данные, собранные в 24 экспедициях (2007–2013) в Мировом океане, предложили оценку



Рис. 1.1.2. Регионы скопления плавающего морского мусора в численном эксперименте через 50 лет после выпуска трассеров на береговой линии [Van Sebille et al., 2012]:

1 – Большое Тихоокеанское мусорное пятно; 2 – Южное Тихоокеанское мусорное пятно; 3, 4 – Северное и Южное Атлантические мусорные пятна; 5 – Индоокеанское мусорное пятно; 6 – Баренцевоморское мусорное пятно. Количество выпущенных трассеров пропорционально плотности населения в прибрежной зоне

Рисунок адаптирован из [Van Sebille et al., 2012], с изменениями, с разрешения IOP Publishing, Copyright © 2012

общего количества плавающих пластиковых частиц, их суммарного веса и распределения по размерам. Экспедиции проходили во всех пяти субтропических круговоротах, а также в прибрежных водах Австралии, Бенгальском заливе и Средиземном море. В экспедициях данные были получены двумя методами: буксировкой поверхностных сетей (*N*=680) и визуальными наблюдениями с борта судна (*N*=891) за относительно крупными пластиковыми объектами. Для численного моделирования переноса лагранжевых частиц использовались поверхностные течения из системы моделирования океанической циркуляции HYCOM/NCOD [Cummings, 2005], при этом модель переноса трассера была откалибрована по имеющимся данным экспедиций с учётом вертикального ветрового перемешивания. По полученным авторами оценкам, на поверхности Мирового океана плавает как минимум 5.25 трлн частиц, а их общий вес составляет около 269 тыс. т. Несмотря на гигантскую цифру, этот вес существенно меньше расчётных значений поступления пластикового мусора в океан (от 4.8 до 12.7 млн т только за один 2010 г. [Jambeck et al., 2015]), даже с учётом того, что только около 60% производимых пластиков легче воды [Andrady, 2011].

Более детальный анализ [Eriksen et al., 2014] показал, что в океанских регионах Северного полушария (не включая Северный Ледовитый океан) содержится 55.6% частиц и 56.8% общей массы пластика, плавающего на поверхности Мирового океана, причём 37.9 и 35.8% (по количеству и массе частиц соответственно) приходятся на северную часть Тихого океана. В Южном полушарии, согласно оценкам [Eriksen et al., 2014], на Индийский океан приходится большее количество и вес частиц, чем на Южную Атлантику и южную часть Тихого океана, вместе взятые (табл. 1.1.1).

Интересные и принципиально важные результаты дал анализ распределения пластиковых частиц по размерам, проведённый в этой работе. Сравнивались массы частиц в четырёх размерных классах: двух классах микропластика (0.33–1.00 и 1.01–4.75 мм), мезо- (4.76–200 мм) и макропластика (>200 мм). По результатам численного моделирования отдельно для каждого класса частиц, с учётом ожидаемых скоростей фрагментации, оказалось, что на поверхности моря наблюдается огромный недостаток частиц микроразмеров. Это позволяет предположить существование механизмов, которые удаляют более мелкие пластиковые частицы с поверхности океана. В глобальном масштабе количество частиц микропластика (<4.75 мм) на поверхности Мирового океана исчисляется триллионами, но их массовая доля весьма невелика – всего около 13% от общего плавающего пластика [Eriksen et al., 2014].

В аналогичной по подходу работе ван Себиля с соавторами [Van Sebille et al., 2015] также проведены оценки количества и массы микропластика на поверхности Мирового океана. Исследование основано на самом большом на сегодняшний день объёме натурных данных, полученных в период с 1971 по 2013 г. в ходе 27 экспедиций, охватывающих все основные океанские бассейны, кроме Арктики (рис. 1.1.3BK). Проанализированы результаты 11 854 поверхностных буксировок манта-тралов и нейстонных сетей с размером ячеек от 0.15 до 3.0 мм (90% наблюдений были собраны сетями с размером ячеек 0.333 или 0.335 мм). Авторы применили алгоритм статистической стандартизации данных, полученных сетями с различной ячеёй, в сочетании с тремя различными моделями циркуляции океана для пространственной интерполяции натурных наблюдений. Максимальные концентрации плавающих на поверхности частиц микропластика

Таблица 1.1.1

Показатель	Размер частиц, мм	NP	NA	SP	SA	ΙΟ	MED	Bcero
Количество частиц, × 10 ¹⁰	0.33-1.00	68.8	32.4	17.6	10.6	45.5	8.5	183.0
	1.01-4.75	116.0	53.2	26.9	16.7	74.9	14.6	302.0
	4.76-200	13.2	7.3	4.4	2.4	9.2	1.6	38.1
	>200	0.3	0.2	0.1	0.05	0.2	0.04	0.9
	Всего	199.0	93.0	49.1	29.7	130.0	24.7	525.0
Вес, × 10 ² т	0.33-1.00	21.0	10.4	6.5	3.7	14.6	14.1	70.4
	1.01-4.75	100.0	42.1	16.9	11.7	60.1	53.8	285.0
	4.76-200	109.0	45.2	17.8	12.4	64.6	57.6	306.0
	>200	734.0	467.0	169.0	100.0	452.0	106.0	2028.0
	Всего	964.0	564.7	210.2	127.8	591.3	231.5	2689.4

Результаты численного моделирования для общего количества частиц и веса пластика, плавающего в Мировом океане

Примечание. Оценки общего количества (n × 10¹⁰ частиц) и суммарного веса (g × 10⁸ г, или g × 10² т) пластиковых частиц в северной части Тихого (NP) и Атлантического (NA), южной части Тихого (SP) и Атлантического (SA) океанов, в Индийском океане (IO), Средиземном море (MED) и в Мировом океане в целом. Оценки с учётом коррекции на вертикальное распределение плавающего мусора в связи с ветроволновым перемешиванием [Kukulka et al., 2012]. Таблица адаптирована из [Eriksen et al., 2014] с разрешения PLOS, Copyright © 2014.

отмечаются в области мусорных островов в северных частях Тихого и Атлантического океанов и имеют порядок 10⁶–10⁷ штук на кв. километр, или 1–10 штук на кв. метр (рис. 1.1.3ВК). Полученные модельные оценки показали, что на 2014 г. общее количество частиц микропластика на поверхности океана колеблется от 15 до 51 трлн частиц общим весом от 93 до 236 тыс. т. И это составляет лишь около 1% пластиковых отходов, предположительно поступивших в Мировой океан только в 2010 г. по [Jambeck et al., 2015].

Довольно большой разброс в оценках количества и веса плавающего пластика обусловлен, по-видимому, неравномерностью покрытия различных регионов данными наблюдений, а также различиями в формулировках численных моделей и вариантах интерполяции данных [Van Sebille et al., 2015]. Действительно, данные наблюдений даже в наиболее обследованных регионах – западной части Северной Атлантики [Law et al., 2010] и северо-восточной части Тихого океана (например, [Goldstein et al., 2012; Law et al., 2014]) – ещё позволяют достоверно оценить степень загрязнения плавающим пластиковым мусором. В круговоротах же Южного полушария данных едва достаточно, чтобы просто подтвердить наличие плавающих пластиковых обломков [Cózar et al., 2014; Eriksen et al., 2014, 2013], в то время как огромные площади поверхности океана за пределами круговоротов остаются необследованными. Это неизбежно приводит к большим ошибкам в глобальных оценках количества плавающего пластика [Van Sebille et al., 2015].

Натурные наблюдения в океане показывают, что самое большое скопление мусора в настоящее время сформировалось в северо-восточной части Тихого океана – это так называемое Большое Тихоокеанское мусорное пятно (Great Pacific Garbage Patch, GPGP). Оно сформировалось в субтропических водах между Калифорнией и Гавайями. Используя численную модель, откалиброванную по данным специально проведённых съемок с нескольких судов и самолетов, Лебретон с соавторами [Lebreton et al., 2018] пришли к выводу, что в пределах GPGP на площади около 1.6 млн км² на поверхности океана плавает не менее 79 (от 45 до 129) тыс. т пластика. По данным наблюдений, свыше трёх четвертей массы пластика в GPGP – это мусор размером более 5 см, причём по меньшей мере 46% массы приходится на рыболовные сети. Микропластик составлял около 8% от общей массы, но 94% от количества частиц (из примерно 1.8 (1.1–3.6) трлн шт.), плавающих в этом районе. Авторами замечена важная деталь: пластиковые объекты, собранные в GPGP во время исследования, имели малое отношение поверхности к объёму (то есть их форма была существенно трёхмерна); это предполагает, что не все, а только некоторые виды мусора способны сохраняться и накапливаться на поверхности GPGP [Lebreton et al., 2018].

И действительно, Еггер с соавторами [Egger et al., 2020] представили первые доказательства оседания пластикового мусора из GPGP в глубины моря (рис. 1.1.4), получив ряд вертикальных профилей концентрации микропластика в водах под GPGP. Анализ результатов траления на разных глубинах в толще вод под GPGP показал, что уменьшение количества и общей массы пластиковых фрагментов (размером от 0.5 до 5 см) с глубиной можно описать степенным законом (с показателем степени от 0.8 до 1.2 на разных станциях ([Egger et al., 2020], Supplement Table S2); в поверхностных слоях в центре GPGP пиковые концентрации пластиковых частиц достигают величин



Рис. 1.1.4. Количество частиц на м³ в верхних 2000 м по результатам численного моделирования на основе данных натурных измерений на пяти станциях разреза через GPGP [Egger et al., 2020]. Положение станций указано вертикальными линиями. Поскольку измерения, положенные в основу этого распределения, не охватывали районов с наибольшими концентрациями мусора в GPGP, авторы предлагают рассматривать полученные распределения как первую качественную попытку представить возможное вертикальное распределение пластикового мусора в регионе

Рисунок адаптирован из [Egger et al., 2020], с изменениями, с разрешения Springer Nature, Copyright © 2020

порядка 10 шт./м³, вес – до 10⁻² г/м³, а на глубинах ниже 2 км они падают до значений менее 10⁻⁴ шт./м³, вес – менее 10⁻⁶ г/м³. Авторы указывают на отсутствие волокон среди собранных частиц, что, по-видимому, обусловлено большим размером ячейки сетки – 333 мкм – по сравнению с типичной толщиной синтетических волокон – 15–30 мкм. Отметим, что аналогичные измерения, например, в поверхностных водах внутриконтинентального Балтийского моря, принимающего стоки значительной части европейских стран, показывают концентрации пластиковых частиц около 0.3– 0.5 шт./м³ [Magnusson, 2014а], см. главу 11, что почти на два порядка меньше пиковых значений в GPGP. Пластиковые частицы в толще вод под GPGP в основном имеют диапазон размеров, который отсутствует на поверхности океана, а состав полимеров аналогичен мусору, плавающему в поверхностных водах (т.е. преобладают полиэтилен и полипропилен) [Egger et al., 2020].

Приведённые выше оценки, основанные как на анализе потенциального количества пластикового мусора, поступающего в воды Мирового океана, так и на результатах численного моделирования его распространения [Egger et al., 2020; Lebreton et al., 2019; Van Sebille et al., 2015], говорят о том, что на поверхности мы наблюдаем всего не более 1% пластикового мусора, реально находящегося в океане. В водной толще, донных осадках, прибрежной зоне, в теле пляжей наблюдения до сих пор фрагментарны. Хотя экспедиционные исследования, отбор и обработка проб на содержание микропластика проводятся сейчас во всём мире, отсутствие общепринятых подходов и стандартизованных методик сильно затрудняет сравнение результатов и выявление даже общих количественных закономерностей, не говоря уже о пространственной и временной изменчивости загрязнения (см. часть V). По аналогии с историей развития науки об океане можно констатировать, что наука о его загрязнении отходами синтетических полимеров находится сейчас на этапе «географических открытий».

На этом фоне особенно ценными являются попытки анализа глобальных черт картины загрязнения, по возможности максимально полно учитывающие вероятные нестыковки применяемых схем, методик, инструментов, методов обработки проб, используемых единиц измерений и многих других нюансов получения конкретных количественных результатов. Так, например, Бус с соавторами [Booth et al., 2017] попытались оценить относительное распределение микропластика в различных средах Мирового океана на основе анализа минимальных и максимальных концентраций частиц микропластика. Они проанализировали опубликованные данные за 2000-2017 гг., расширив анализ, проведённый в предыдущих обзорных работах [Auta et al., 2017; Bergmann et al., 2015; Browne et al., 2011, 2010; Cole et al., 2011; Connors et al., 2017; Van Cauwenberghe et al., 2015]. В таблице 1.1.2 приведены результаты анализа – диапазоны концентраций частиц микропластика (шт./кг) в поверхностных водах и водной толще, осадках пляжей, прибрежных и глубоководных зон, полярных регионах, в различных биологических видах. Хотя ограничения такого глобального обобщения очевидны, особенно в условиях далеко не исчерпывающего количества натурных данных, оно всё же не позволяет выявить вполне определённые черты общей картины загрязнения микропластиком. Во-первых, это значительные различия концентраций в пределах одной среды, с максимумом разброса значений в поверхностных водах/льдах (до 7-8 порядков величин) и осадках пляжей (до 5 порядков), что вполне

Таблица 1.1.2

Среда Мирового океана	Минимальная концентрация, шт./кг	Максимальная концентрация, шт./кг	Диапазон порядков величины
Поверхностные воды	8.5·10 ⁻⁷	16	~7
Толща вод	1.7.10-5	0.28	~4
Пляжи и побережья	1.5.10-2	4340	~5
Осадки прибрежных зон	3.91	3320	~3
Осадки глубоководных зон	0.4	268	~3
Полярные льды	2·10 ⁻⁹	0.136	~8
Полярные воды	1.45.10-5	22	~6
Полярные донные осадки	3.91	33.19	~1
Рыба	3.10-2	7.2	~2
Пелагиальные виды (кроме рыб)	2.5.10-3	0.44	~2
Бентосные виды (кроме рыб)	12	10600	~3

Минимальные и максимальные значения концентраций частиц микропластика, обнаруженных в различных средах Мирового океана (по [Booth et al., 2017])

может отражать реально наблюдаемую пятнистость загрязнения. Уменьшение разброса до 1–3 порядков величин в донных отложениях предполагает перенос и перераспределение микропластика течениями. Максимальное загрязнение в абиотических средах наблюдается в осадках пляжей и прибрежных зон, что также вполне логично и подтверждается наблюдением тенденции к оседанию микропластика со временем. Живые организмы оказываются загрязнены им значительно больше сред их обитания: рыбы – в десятки раз больше воды, бентосные организмы – в разы больше донных отложений. Биоаккумуляция известна и для других загрязнителей, например ДДТ, ртути, ПХБ.

Учитывая объёмы рассмотренных сред океана, авторы [Booth et al., 2017] приходят к выводу, что в настоящее время более 90% частиц микропластика сосредоточено в донных отложениях, чуть более 8% – в толще вод, остальные плавают на поверхности или содержится в живых организмах. Авторы подчёркивают, что их оценки основаны на множестве допущений, связанных как с переводом реально измерявшихся величин в единую систему, так и с очевидной недостаточностью имеющихся данных для описания глобальных распределений. Тем не менее эти оценки уже позволяют увидеть некоторые общие, глобальные закономерности.

Таким образом, с тех пор, как в середине XX в. началось массовое производство синтетических полимеров, пластиковые отходы накапливаются и разрушаются в Мировом океане, переносятся течениями, ветром и волнами. Общая, интегрированная с 1950-х г. масса пластикового мусора, накопленная только на поверхности океана, с учётом выбросов, пропорциональных мировому производству пластика, должна составлять десятки миллионов тонн. Однако текущие оценки (> 250 тыс. т [Eriksen et al.,

2014]) далеки от прогнозируемых значений. Разница в два порядка – от сотен тысяч до десятков миллионов тонн – очевидно указывает, что на поверхности мы наблюдаем всего около 1% пластикового мусора, реально находящегося в океане [Egger et al., 2020; Lebreton et al., 2019]. Интересно, что уже неоднократно отмечено отсутствие роста пластикового загрязнения поверхностных вод: Ло с соавторами [Law et al., 2014] не выявили тренда в 11-летнем наборе данных (2001–2012), включающем более 2.5 тыс. буксировок планктонных сетей по поверхности восточной части Тихого океана в районах Северного и Южного Тихоокеанских мусорных пятен, а Беер с соавторами [Beer et al., 2018] подтвердили отсутствие увеличения концентраций микропластика в течение тридцати лет (1987–2015) в образцах планктона Балтийского моря. Где находятся, как накапливаются, какими механизмами переносятся «ненаблюдаемые» 99% пластикового мусора в океане – главные вопросы сегодняшних исследований.

§ 1.2. Размерные классы пластикового мусора и источники морского микропластика¹

Пластиковый мусор, встречающийся в океане, имеет различные размеры, которые принято разделять на следующие размерные классы: макропластик (> 200 мм вдоль наибольшей оси), мезопластик (5-200 мм), крупный (1-5 мм) и мелкий (0.3-1 мм) МП, нанопластик (<0.3 мм), см. рис. 1.2.1. (Терминология общепринята, но границы размерных классов у разных авторов различаются, более подробно см. параграф 2.1). Анализ плавающего на поверхности океана мусора по данным 24 экспедиций 2007–2013 гг. показывает [Eriksen et al., 2014], что порядка 75% *массы* пластика – это макрообъекты, 11% – мезопластик, 11% – крупный МП и 3% – мелкий МП. Однако по количеству частиц на макропластик приходится лишь около 0.2%, мезопластик – 7% частиц, а на крупный и мелкий МП – 57 и 35% всех частиц соответственно [Eriksen et al., 2014]. Аналогичные пропорции были получены после анализа данных по Большому Тихоокеанскому мусорному пятну [Lebreton et al., 2018]: МП (0.5-5 мм) составил там 8% общей массы, но 94% количества частиц. Филлипс и Боннер [Phillips, Bonner, 2015] со ссылкой также на [Eriksen et al., 2014] утверждают, что «частицы МП, имеющие линейную длину от 0.33 до 4.75 мм, составляют до 92% пластмасс в морской среде». Таким образом, бо́льшая часть плавающих на поверхности пластиковых предметов имеет размер от 0.3 до 5 мм, при этом наблюдается пик их количества в области размера частиц около 2 мм [Cózar et al., 2014]. Подавляющий количественный перевес и повсеместное распространение МП в океане обусловили самое пристальное к нему внимание, которое заметно усилилось доказательством его проникновения в пищевые цепи.

Частицы МП, обнаруживаемые в окружающей среде, принято делить на два типа по их происхождению: «первичные» – это частицы пластика, которые были изначально сделаны маленькими для выполнения каких-либо конкретных функций, и

¹Далее по тексту применяется аббревиатура МП. Обозначения видов пластиков даются согласно их международным наименованиям, расшифровка аббревиатур приведена в таблице 1.1.П (в Приложении).





«вторичные» – получившиеся в результате фрагментации более крупных объектов [GESAMP, 2015; Thompson, 2015]. Считается [Andrady, 2011], что в настоящее время 80% частиц МП в океане – вторичного происхождения. Модельные оценки [Boucher, Friot, 2017] доли первичного МП в океане приводят к значениям от 15 до 31%.

Первичный МП. Небольшие пластиковые частицы, по размеру относящиеся к классу МП (<5 мм), имеют довольно широкую область применения и в быту, и в промышленности. Так, в промышленности и производстве они используются, например: в качестве абразивов при струйной обработке водой/воздухом для очистки поверхностей зданий и корпусов судов; как порошки для литья под давлением, а с недавнего времени – для 3D-печати [UNEP, 2016]. В средствах личной гигиены и косметических средствах (например, в зубной пасте, косметике, очищающих и отшелушивающих средствах для кожи), а также в бытовой химии они применяются для улучшения функции очистки или придания цвета. По оценкам [Napper et al., 2015], только пользователи скрабов для лица и только в США могут нести ответственность за выброс через бытовые стоки в окружающую среду около 263 т полиэтиленового МП ежегодно. В косметической промышленности применяются микрогранулы различных форм и размеров: микросферы, наносферы, микрокапсулы, нанокапсулы, микрошарики и др. [Kershaw, 2015; Fendall, Sewell, 2009; Cole et al., 2011; GESAMP, 2015; UNEP, 2015].

Ещё одной важной категорией первичного МП являются пеллеты – сферические или цилиндрические гранулы из «сырого» пластика диаметром в несколько миллиметров, удобные для транспортировки и дальнейшей переработки в различные изделия. Они попадают в окружающую среду главным образом в ходе промышленных утечек, в результате аварий при транспортировке, перегрузке или на производстве [Ivar do Sul et al., 2009].

На фотографиях рисунка 1.2.2*а* представлены примеры частиц МП первичного происхождения. В данном случае – это промышленные гранулы (1, 2) и гранулы вторичной переработки (3, 4, 5). Все они обычно имеют более-менее округлые формы – сферические, цилиндрические. Промышленные гранулы, являющиеся сырьём для дальнейшего производства различных изделий, состоят, как правило, из собственно полимера одного вида, без других добавок. В отличие от них, частицы переработанного пластика могут включать смесь полимеров, содержать красители, стабилизаторы, пластификаторы и прочие добавки, применявшиеся при изготовлении изделий.

Для первичного МП чаще всего оказывается возможной идентификация происхождения и конкретного источника [GESAMP, 2015], и во многих странах уже определены меры по предотвращению такого рода загрязнения окружающей среды.

Вторичный МП. Частицы вторичного МП существенно более разнообразны: это могут быть фрагменты и обломки неправильных форм, плёнки, частицы вспененных пластиков, обрывки нитей и лесок, волокна и многое другое. В состав частицы, помимо материала основного пластика, могут входить многие другие вещества – как использованные при производстве изделия, так и «приобретённые» в окружающей



Рис. 1.2.2. Примеры частиц первичного и вторичного МП: *а* – промышленные гранулы (пеллеты) LDPE (1) и PP (2), гранулы PP (3) и PE (4, 5) после вторичной переработки; *б*, *в* – вторичный МП, собранный в морской среде – фрагменты, плёнки, частицы пенополистирола, волокна. Расшифровка обозначений видов пластика дана в таблице 1.1П (в Приложении)

сшифровка обозначений видов пластика дана в таблице 1.111 (в Приложени) Фото Е.Е. Есюковой среде (адсорбированные химические соединения, частицы осадков, биологическая плёнка и т.д.). Фотографии (рис. 1.2.2*б,в*) дают некоторое (выборочное) представление о разнообразии частиц вторичного МП в морской среде.

Фрагментация крупных пластиковых объектов может происходить как при их непосредственном использовании, так и в процессе «естественного» разрушения в окружающей среде. Первый путь включает большое разнообразие источников: от выбросов твёрдых частиц в результате промышленного производства или технического обслуживания изделий из пластмассы или изделий на основе пластмассы до выброса пыли и волокон, износа любых пластмассовых изделий при их обычном использовании. Это включает в себя частицы, полученные резкой, полировкой или формованием во время производства изделий на основе пластика, выбросы при нанесении или обслуживании краски на основе синтетических полимеров, волокна, выделяющиеся из синтетических текстильных изделий во время стирки, или частицы резины, массово образующиеся при износе автомобильных шин на дорогах.

В дополнение к прямому «производству» МП в результате деятельности человека важным источником МП является пластиковый мусор, находящийся/оставленный в окружающей среде: на мусорных полигонах, несанкционированных свалках, в лесу, на побережье, в океане. Под воздействием ультрафиолета, тепла, циклов замерзания/ таяния, физического и химического выветривания пластиковый мусор постепенно становится хрупким, а затем ветер и волны разрушают его на частицы МП [Andrady, 2015]. Для морской среды – из-за обилия в ней сейчас пластикового мусора – этот механизм, по-видимому, будет основным источником МП в будущем, даже если профилактические меры приведут к резкому сокращению поступления/сброса/выброса крупных объектов пластикового мусора в окружающую среду [Andrady, 2011].

Глобальных оценок поступления первичного МП в морскую среду, к сожалению, пока нет. Предпринимались единичные попытки оценить выбросы из определённых стран и конкретных источников, но уже они дают хорошее представление о потенциальном порядке величины проблемы. Так, например, Гуэн с соавторами [Gouin et al., 2011] оценили поступление в водную среду США полиэтиленовых микрошариков из продуктов личной гигиены в сотни тонн ежегодно, а в Норвегии из различных источников ежегодно выбрасывается примерно 8 тыс. т первичного МП, около половины этого количества потенциально достигает морской среды [MEPEX, 2014]. При крошечном весе частиц МП их количества в этом случае должны быть колоссальны.

Оценить «поступление» (рост количества частиц) вторичного МП пока также невозможно. О реальной скорости его образования известно совсем немного, поскольку на нее в совокупности влияют несколько факторов – от вида полимера до условий окружающей среды [Song et al., 2017]. Фрагментации крупного пластикового мусора может способствовать активность микроорганизмов или активность животных [Sundt et al., 2014]; фотодеградация также приводит к фрагментации пластиковых частиц, причём с переменной скоростью – в зависимости от условий окружающей среды, например температуры, глубины воды; возможно и механическое выветривание [Cooper, Corcoran, 2010]. Как эти факторы действуют вместе – пока практически не исследовано, и это существенно затрудняет оценку интенсивности генерации вторичного МП в окружающей среде [Ter Halle et al., 2017а; Burns, Boxall, 2018].

Принимая во внимание тот факт, что основные разрушающие факторы (ультрафиолетовое излучение, перепады температур, замерзание/таяние) в толще вод практически отсутствуют, логично предполагать, что вторичный МП поступает в океан с суши или образуется на его границах. Основные пути попадания МП с суши в океан – это, по-видимому, реки: они выносят бытовые и промышленные стоки городов, а также остатки пластика, разрушившегося на суше. Фрагментация же на границах океана возможна как у его поверхности, так и на берегах под действием, главным образом, ультрафиолетового излучения и поверхностных волн (см., например, [Andrady, 2011, 2017; Efimova et al., 2018; Chubarenko et al., 2020а]). При этом фотохимическое разрушение материала приводит к образованию преимущественно очень мелких частиц (100-200 мкм [Andrady, 2017], 30 нм - 60 мкм [Lambert, Wagner, 2016], менее 50 мкм для пенополистирола [Eo et al., 2018]), в то время как механическая фрагментация даёт распределение частиц именно в диапазоне размеров МП. Далее в главе 9 представлены исследования наиболее мощного механизма генерации вторичного МП механической фрагментации на берегах, со сравнительным анализом эффективности различных видов береговых осадков. Схожесть распределений массы и количества частиц МП в океане и лабораторных экспериментах по механической фрагментации различных видов пластика естественными осадками ([Chubarenko et al., 2020a], см. рис. 9.5.3 на с. 194) предполагает очень существенный вклад механической фрагментации на берегах в образование вторичного МП. Самыми эффективными «мельницами для пластика», по-видимому, служат берега, покрытые грубым материалом, особенно в штормовые периоды [Efimova et al., 2018]. Таковыми являются галечные, каменистые, скалистые побережья средних и, особенно, высоких широт (рис. 1.2.3).



Рис. 1.2.3. Распределение высот преобладающих волн в Мировом океане (на основе [Gulev et al., 2016]) и различных типов каменистых побережий (по [World Ocean Review, 2017])

§ 1.3. Потенциальные угрозы окружающей среде и человеку

Повсеместное присутствие в океане нового, рукотворного компонента окружающей среды вызывает беспокойство прежде всего с точки зрения потенциальной угрозы человеку, живым организмам, равновесию экосистем. Наблюдения дали множество примеров, когда крупные морские существа – млекопитающие, птицы, рыба – запутываются в морском мусоре или глотают его, что наносит им очевидный вред [Bergman et al., 2015]. Для более мелких организмов, живущих на морском дне и в толще воды, бо́льшую опасность несут частицы МП, причём их потенциальную угрозу оценить значительно труднее. Особенно остро этот вопрос зазвучал после обнаружения «биоаккумуляции» МП [Wright et al., 2013]: оказалось, что живые организмы загрязнены на порядки значительнее их сред обитания (см. табл. 1.1.2 на с. 24). Каковы же эти угрозы и есть ли свидетельства их реальности? Существуют ли данные, что угроза биоте действительно имеется?

Анализ научных публикаций позволяет выделить ряд процессов, связанных с присутствием пластикового мусора/МП в окружающей среде, которые могут нести угрозу живым организмам.

В первую очередь было обращено внимание на поедание живыми организмами несъедобного вещества – синтетического полимера, пластика. Наличие пластикового морского мусора в пищеварительной системе птиц, черепах и млекопитающих к настоящему времени хорошо задокументировано: морской мусор выявлен у 100% особей морских черепах, 59% китов, 36% тюленей и 40% морских птиц (обзор см. [Burns, Boxall, 2018]). При этом именно мелкие частицы пластика поедаются чаще: они имеют широкий спектр размерных групп и низкую плотность, в результате чего легко удерживаются в толще воды, и многие живые организмы воспринимают их как источник пищи [Graham, Thompson, 2009; Aloy et al., 2011; Boerger et al., 2010]. Присутствие МП в пищеварительном тракте представителей 227 видов различных морских организмов представлено в обзоре [Lusher et al., 2017]: от веслоногих ракообразных [Cole et al., 2015] до сальпообразных [Moore et al., 2001], от тунцов [Romeo et al., 2015] до китов [Besseling et al., 2015]. Многочисленные полевые исследования документально подтвердили попадание МП в организмы значительного числа видов из разных трофических уровней и географических регионов (см. табл. 1.3.2 и, например, обзоры [Burns, Boxall, 2018], [Lusher, 2015]). Поскольку пластик не разлагается ферментативной системой живых организмов, уже само по себе проглатывание пластика представляет угрозу для них и может вызывать летальный исход [Azzarello, Van Vleet, 1987; Laist, 1987; Derraik, 2002; Browne et al., 2008; Morét-Ferguson et al., 2010; Murray, Cowie, 2011; Farrell, Nelson, 2013; Foekema et al., 2013; Cole et al., 2014].

Хотя многие исследования предполагают, что и экскреция МП из организма значительна, ряд наблюдений указывает также и на перемещение частиц из пищеварительного тракта в сам организм. Так, например, у особей *Daphnia magna*, содержавшихся в воде с примесью 1-мкм сфер из пластика, обнаружено проникновение этих сфер через эпителиальный барьер кишечника [Rosenkranz et al., 2009]. У крабов,

Таблица 1.3.2

и птиц по опуоликованным полевым исследованиям					
Трофическая	Диапазон концентраций	Состав за вилы части	грязнения: и МП. срелнее	Источник	
группа	(среднее значение)	значение	(диапазон)		
		волокна	38% (0-100)		
Рыбы	0-19 (1.4) шт./особь	фрагменты	27% (0-94)	[Burns, Boxall, 2018]	
		пеллеты	2% (0-24)		
	0.47-11 (2.8) шт./особь	волокна	91%(65-100)		
Беспозвоноч-	0.36-11 (3.05) шт./г	фрагменты	13% (0-13)	[Burns, Boxall, 2018]	
ные		пеллеты	5.3%		
	1.7-47.0 шт./г	волокна		[Wang et al., 2019]	
		волокна	74%(55-100)		
Птицы	14.2 шт./особь	фрагменты	7.7% (0-7.7)	[Burns, Boxall, 2018]	
		пеллеты	0%		

Среднее содержание и тип частиц МП в организмах рыб, беспозвоночных и птиц по опубликованным полевым исследованиям

находившихся в среде с примесью сфер размером 0.5 мкм, также продемонстрировано попадание искусственных частиц в гемолимфу, жабры и яичники [Farrell, Nelson, 2013]. Перемещение МП (частицы размером <10 мкм) из кишечника в систему кровообращения было продемонстрировано также у мидий [Browne et al., 2008].

Наноразмерный материал (менее 100 нм) также может всасываться через пищеварительную систему в организм. Доказательством этого стали исследования, изучающие пероральный прием искусственных наносфер в качестве метода доставки лекарств: они преодолевают кишечный барьер и попадают в систему кровообращения (например, [Hussain et al., 2005]). Имеются обзоры лабораторных исследований, демонстрирующих поглощение наночастиц морскими организмами, включая мидии и морские гребешки (см., например, [Bouwmeester et al., 2015]). Однако, по общему мнению, до сих пор нет достаточных данных, чтобы определить, могут ли поглощённые наночастицы выходить за пределы кровеносной системы и попадать в клетки. К тому же до настоящего времени технически сложно найти наночастицы как в ткани, так и в морской среде, и требуется разработка новых методов их выявления [Bouwmeester et al., 2015].

Вместе с тем анализ натурных наблюдений показывает [Burns, Boxall, 2018], что концентрации пластиковых частиц в морской среде на порядки ниже, чем те, которые, согласно лабораторным исследованиям, могут повлиять на биохимию организмов, питание, размножение, рост, воспаление тканей, смертность.

Взаимодействие пластика и биоты в прибрежных водах и в открытом океане включает в себя не только поглощение частиц пелагическими или бентосными организмами, но также заселение пластиковых частиц биообрастающими организмами (от бактерий до многоклеточных животных) и захват их слизью, выделяемой желеобразными планктонными организмами. Инфаунальные организмы также могут способствовать захоронению МП посредством проглатывания и биотурбации [Nakki et al., 2017]. В дополнение к активному захвату МП биологические рецепторы могут подвергаться внешнему воздействию МП, если биологические поверхности липкие и достаточно чувствительные. Все эти процессы, по-видимому, играют роль в вертикальном переносе пластикового мусора из поверхностных вод в глубокие воды и далее в отложения, но пока собрано очень мало эмпирических данных, подтверждающих их реальное действие.

Адсорбция поверхностью пластика загрязняющих веществ из окружающей среды. Большое беспокойство вызывает тот факт, что частицы МП способны адсорбировать на своей поверхности огромный спектр загрязняющих веществ, включая многие токсичные вещества [Rios et al., 2010; Endo et al., 2005; Karapanagioti, Klontza, 2008; Frias et al., 2010; Ashton et al., 2010], становясь тем самым их вторичным источником и проводником поступления загрязнителей в тела морских организмов. Далее загрязняющие вещества могут накапливаться и подниматься вверх по пищевой цепи, концентрироваться как в высших хищниках, так и в организме человека [Bergman et al., 2015; Ivar do Sul, Costa, 2014].

Пластик эффективно сорбирует органические вещества в основном из-за его гидрофобности; и это было продемонстрировано как в лаборатории [Bakir et al., 2012, 2014], так и в полевых условиях [Mato et al., 2001; Rios et al., 2010]. С химической точки зрения каждый кусок пластикового мусора в морской среде представляет собой смесь, состоящую из полимера, остаточных мономеров, добавок (таких, например, как антипирены, антиоксиданты, УФ-стабилизаторы и пластификаторы) и абсорбированных химических загрязнителей из окружающей среды [Koelmans et al., 2016; Galloway et al., 2017; Gallo et al., 2018]. Последние могут включать как химические вещества, разрушающие эндокринную систему, так и гидрофобные стойкие органические загрязнители, в частности полихлорбифенилы, полициклические ароматические углеводороды и другие токсичные соединения. Количество и состав конкретных адсорбированных органических веществ зависит от вида полимера и доступной площади поверхности [Rochman et al., 2013].

Частицы МП адсорбируют из окружающих вод и такие соединения, как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и металлы. При этом из-за высокого отношения площади поверхности к объёму концентрации загрязняющих веществ на частицах МП могут быть на порядок выше, чем в окружающей морской воде [Mato et al., 2001]. Вещества, называемые стойкими, биоаккумулирующимися и токсичными, например дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ), полихлорированные бифенилы (ПХБ) и стойкие органические загрязнители (СОЗ), представляют особую проблему. Существуют доказательства того, что гидрофобные загрязнители, такие как СОЗ, с большей вероятностью будут адсорбироваться на пластике, чем естественные вещества морской среды [Teuten et al., 2007]. Кроме того, обнаружено, что более старые пластиковые частицы имеют более высокий уровень СОЗ, что позволяет предположить, что они продолжают адсорбировать и концентрировать загрязнители до тех пор, пока остаются в морской среде [Frias et al., 2010]. Показано, что количество времени, спустя которое концентрации гидрофобных органических соединений на пластике и в окружающей среде достигают равновесия, составляет от нескольких месяцев до нескольких лет [Endo et al., 2013; Rochman et al., 2013; Koelmans et al., 2016], тогда как период полураспада и десорбции для некоторых соединений колеблется от 14 дней до сотен лет [Endo et al., 2013].

Сорбирующие свойства пластика зависят и от характеристик окружающей среды (например, от солёности, pH), и от его физических свойств, особенно от степени старения/деградации материала [Wang et al., 2018]. Таким образом, отдельных усилий требует и само понимание разницы в сорбции свежими и деградированными частицами МП, в водах океана и у берега, в пресных, солёных или эстуарийных водах и т.д.

Проникновение МП в пищевые цепи и передача как внесённых при производстве, так и накопленных **загрязнений** и токсинов вверх по пищевой цепи – один из самых горячих вопросов биологических и химических исследований морского МП (см., например, [Cole et al., 2011]). Иногда это называют «эффектом троянского коня» [Burns, Boxall, 2018]. Так, этот механизм был предложен в качестве важного пути биомагнификации для хищников [Wright et al., 2013].

Трофический перенос МП был продемонстрирован в лаборатории [Farrell, Nelson 2013; Setälä et al., 2014; Tosetto et al., 2017], однако он до сих пор не подтверждён в полевых условиях. Тосетто с соавторами [Tosetto et al., 2017], в частности, показали, что в их исследовании ни масса рыбы, ни трофический уровень не связаны с проглатыванием МП. В океанических пищевых цепях одной из самых разнообразных, многочисленных и широко распространённых групп, насчитывающих более 2 тыс. видов, являются студенистые фильтраторы [Condon et al., 2012]. Они часто вносят значительный вклад в биомассу сообществ в местообитаниях от глубоководных до эпипелагических слоёв и от полярных до тропических регионов [Madin et al., 1997; Brotz et al., 2012; Knutsen et al., 2018]. Появляется все больше свидетельств того, что студенистые фильтраторы могут опосредовать перенос пластиковых частиц различными способами. Некоторые фильтраторы, например гигантские аппендикулярии, создают плавающий «слизистый домик», использующийся ими для отфильтровывания взвеси из толщи воды, которая служит животному пищей [Katija et al., 2017]. Кроме частиц пищи в нем могут задерживаться и частицы МП. Таким образом МП удаляется из водной толщи, но, попадая в скопления слизи, с большей вероятностью может быть проглочен другими организмами [Davies, Hawkins, 1998]. Некоторые медузы также поглощают частицы пластика и тем самым становятся вектором либо оседания МП на дно в случае гибели организма, либо его передачи на верхние трофические уровни [Macali et al., 2018].

Необходимо отметить, что имеющаяся информация по данному вопросу ещё в значительной мере неполна и очень фрагментарна. Обзор проведённых исследований и анализ их результатов [Burns, Boxall, 2018] приводит к выводу, что доказательства того, что МП выступает в качестве «троянского коня» – средства переноса и накопления загрязнений в организмах и передачи их вверх по пищевой цепи, – пока слабы. Пластик в морской среде может быть как поглотителем, так и источником загрязнений. *Выделение в окружающую среду* из (в целом – инертного) пластика *добавок*, используемых при производстве изделий – красителей, стабилизаторов, пластификаторов, огнезащитных добавок – также рассматривается как угроза биоте, поскольку многие из этих веществ токсичны. Так, например, пластификаторы могут быть добавлены в довольно высоких концентрациях (до 10–50% веса изделия) и могут оказаться биодоступными при поедании пластиковых частиц морскими организмами [Oehlmann et al., 2009]. Опасения вызывают и остаточные мономеры в пластиках: если полиэтилены и полипропилены не содержат никаких остаточных мономеров, то полистирол, в частности, может включать моно- и олигомеры стирола в количестве до 0.1–0.6% своего веса [Garrigós et al., 2004; Andrady, 2015; Andrady, 2017].

Добавки, присутствующие в пластике, могут выщелачиваться в морскую воду [Teuten et al., 2009; Suhrhoff, Scholz-Böttcher, 2016], что приводит и к изменению химического состава остаточного МП, и к образованию химического следа в растворённой фазе. Эффект выщелачивания ультрафиолетовым излучением варьируется в зависимости от вида полимера, а вот колонизация пластиковых поверхностей микроорганизмами приводит к не зависящему от полимера ускоренному выщелачиванию пластификаторов [Paluselli et al., 2018b]. Наличие этих веществ в воде подтверждено наблюдениями в юго-западной части Балтийского моря [Ehrhardt, Derenbach, 1980] и северо-западной части Средиземного моря [Paluselli et al., 2018а]. Выщелачивание пластиковых добавок может привести как к прямому, так и косвенному воздействию на морскую биоту [Teuten et al., 2009; Koelmans et al., 2014; Sajiki, Yonekubo, 2003].

Колонизация поверхности пластика в морской среде настолько активна, что был даже предложен новый термин – пластисфера – для обозначения экосистем, которые эволюционировали, чтобы жить на/в искусственной пластиковой среде [Zettler et al., 2013]. Кусочки пластика, оказавшись в морской воде, практически сразу начинают покрываться слоем молекул и ионов из раствора; это обеспечивает необходимые условия для прикрепления микроорганизмов. Уже в течение десятков минут/часов поверхность начинает заселяться бактериями, водорослями и т.п. (рис. 1.3.1), формирующими тонкий слой жизни (биоплёнку) на внешней стороне пластика, аналогично слою жизни на внешней стороне планеты Земля, называемому биосферой. Начальная биоплёнка, формируемая бактериями, служит основой для заселения более крупных организмов: водорослей, грибов, моллюсков и т.д. (см., например, [Zardus et al., 2008]). Пластик имеет более длительный период разложения, чем большинство естественных плавучих морских субстратов, и имеет гидрофобную поверхность, которая способствует микробной колонизации и образованию биоплёнок, в отличие от автохтонных субстратов в верхних слоях океана. Зеттлер с соавторами [Zettler et al., 2013] обнаружили на поверхности пластикового морского мусора, собранного в Северной Атлантике, разнообразное микробное сообщество гетеротрофов, автотрофов, хищников и симбионтов. Они пришли к выводу, что сообщества пластисферы отличаются от сообществ окружающих поверхностных вод, и пластик служит новой экологической средой обитания в открытом океане.



в



Рис. 1.3.1. Примеры богатого микробного сообщества, развившегося на пластиковом морском мусоре:

а – пеннатная диатомовая водоросль с возможными протекатными филаментами, продуцируемыми *Hyphomonas*-подобными бактериями; *б* – нитчатые цианобактерии; *в* – сосущие инфузории из класса Suctoria на переднем плане, покрытые эктосимбиотическими бактериями (вставка) вместе с диатомовыми водорослями, бактериями и нитчатыми клетками; г – микробные клетки, сделавшие углубления в поверхности пластика. Все масштабные линейки 10 мкм. Изображения получены с помощью сканирующего электронного микроскопа

Рисунок адаптирован из [Zettler et al., 2013] с разрешения American Chemical Society, Copyright © 2013

Пластисферу могут населять и потенциально патогенные микроорганизмы, в том числе организмы-патогены человека, хотя натурные наблюдения пока не дали этому подтверждения. Важно, что наличие биоплёнки и колонизация поверхности пластика живыми организмами значительно увеличивают вероятность поедания пластиковых частиц более крупными организмами, принимающими их за еду. Помимо этого, физические характеристики субстрата оказывают заметное влияние и на скорость

формирования биоплёнки, и на состав сообщества обрастателей (см., например, [Agostini et al., 2017]). А это значит, что изменение интегральной плотности частицы МП в морской среде в определённой степени зависит и от текстуры поверхности, и от её цвета, и от типа пластика, и от размера частицы. Старение материала пластика существенно влияет на процесс биообрастания, поскольку шероховатость поверхности облегчает прикрепление микроорганизмов [Rummel et al., 2017].

Поскольку пластик не разрушается в морской среде десятки и сотни лет, микробы на пластисфере могут переноситься на большие расстояния. *Перенос* микроорганизмов, заселивших поверхность пластика, *в другие экосистемы* – потенциальный источник появления там инвазивных видов. Если микробы перемещаются в океане из множества различных экосистем, они могут воздействовать на местные микробные популяции и более крупные организмы, которые зависят от этих микробов. Предполагается, что сообщества пластисферы также могут до некоторой степени модифицировать пластиковый мусор, делая пластик более или менее вредным для морских экосистем.

Потенциальный риск для здоровья человека при современном уровне знаний оценить крайне сложно. Употребление в пищу фильтрующих беспозвоночных, таких как мидии и устрицы, представляется наиболее вероятным путём попадания морского МП в организм человека, потому что люди едят тело моллюска целиком, включая кишечник. Присутствие частиц МП в морепродуктах потенциально может представлять опасность для здоровья человека [Van Cauwenberghe, Janssen 2014; Bouwmeester et al., 2015], особенно если учесть, что после приема пищи микрочастицы пластика, возможно, способны выходить из пищеварительной системы и вступать в контакт с органами и тканями. Тем не менее продолжаются многочисленные споры о количестве МП, поступающего из морепродуктов. Было показано, что мидии могут сохранять некоторое количество пластика в системе циркуляции в течение более 48 дней [Browne et al., 2008]. Подсчитано [Van Cauwenberghe, Janssen, 2014], что самые активные любители мидий в Бельгии могут потреблять до 11 тыс. кусочков МП в год (в среднем по 90 частиц в каждый из 122 приемов пищи). В настоящее время нет никаких свидетельств того, что проглатываемый МП перемещается из кишечника в другие части человеческого тела [Galloway, 2015].

Исследования подтверждают, что некоторые из химических веществ, адсорбированных из морской среды поверхностью пластика, могут разрушительно действовать на эндокринную систему человека (обзор см. в [Talsness et al., 2009]). Химические вещества, вызывающие особую озабоченность, – это фталаты и бисфенол A (BPA), которые, как показывают исследования на животных, могут нарушать репродуктивную функцию и быть канцерогенными даже в очень низких дозах [Meeker et al., 2009; Vom Saal et al., 2007]. Однако, хотя фталаты и BPA находятся в коммерческом использовании более 50 лет, изучение их воздействия на людей всё ещё недостаточны. В нескольких работах исследовались возможные связи между фталатами и изменением качества спермы и сокращением срока беременности, но данные пока немногочисленны и результаты неубедительны [Hauser, Calafat, 2005]. Наиболее потенциально опасными для здоровья человека признаны следующие полимеры: полиуретаны (применяемые как в твёрдых пластиковых деталях, так и в синтетических волокнах),
поливинилхлорид (используется в трубах, бутылках и непищевой упаковке), эпоксидные смолы (адгезивы и металлические покрытия) и стирольные полимеры (изоляция из пенополистирола) [Lithner et al., 2011].

Высказывались предположения, что проглатывание пластикового мусора морскими животными может приводить к биоаккумуляции токсинов на верхних уровнях пищевой цепи, в том числе их попаданию в рацион человека. Хотя и есть свидетельства вредного воздействия добавок и адсорбированных пластиком химических веществ на морскую биоту и здоровье человека, исследователи отмечают неопределённость в отношении их биодоступности после приема внутрь. Боумистер с соавторами [Bouwmeester et al., 2015] на основе имеющихся данных пришли к выводу, что случайное попадание в организм добавок и адсорбированных загрязнителей, обусловленное потреблением частиц МП, будет оказывать воздействие, незначительное по сравнению с другими путями проникновения в организм этих химических веществ (такими, как употребление в пищу культур, обработанных гербицидами, вдыхание продуктов сжигания отходов, химические пожары и промышленные воздействия).

Таким образом, во многих публикациях в настоящее время отмечается, что исследования различных аспектов экологических рисков в связи с появлением пластика в окружающей среде пока ещё очень неполны, фрагментарны, не всегда соответствуют реальным условиям окружающей среды. Бесспорно, что микрочастицы пластика действительно повсеместно встречаются в окружающей среде, но, основываясь на имеющемся в настоящее время ограниченном количестве данных, нельзя достоверно утверждать, что они вызывают значительные неблагоприятные воздействия на живые организмы [Burns, Boxall, 2018]. Наши знания о взаимодействиях пластика с биотой в морской среде пока следует рассматривать только как верхушку айсберга: на сегодняшний момент от нас гораздо больше скрыто, чем известно, и остро необходимы дальнейшие комплексные исследования.

§ 1.4. Пластик как материал: структура молекул и общие физические свойства синтетических полимеров

Увеличение добычи и использования нефти и газа в течение нескольких последних десятилетий сопровождалось разработкой ряда нефтепродуктов, которые нашли не менее важное применение, чем непосредственное производство энергии, и прочно вошли в наш обиход. Очень легко понять, почему объём мирового производства пластмасс превысил объём производства стали уже в 1980-х гг. [Stevens, 2002]: синтетические полимеры обладают широчайшим спектром характеристик, которые делают их не только хорошей заменой почти всем традиционным материалам, но и предлагают новые свойства, не присущие природным материалам. Пластиковые изделия и основанные на них технологии дают огромные преимущества в столь многих аспектах, что современная жизнь без них практически немыслима: упаковка для пищевых продуктов и воды, множество потребительских товаров, электрические и электронные приборы, современное медицинское оборудование, надежные и долговечные строительные материалы и многое, многое другое [Andrady, Neal, 2009; Thompson et al., 2009]. Пластик удобен в качестве производственного материала благодаря своей прочности, гибкости, низкой плотности, химической инертности и непроницаемости для широкого спектра веществ, электроизолирующим свойствам, относительно высокой термической стойкости. Прямым следствием свойств пластика является его исключительная устойчивость в условиях природной среды. Рисунок 1.4.1 даёт представление об оцениваемых масштабах времени разрушения в океане некоторых видов пластикового мусора (по данным NOAA). Так, для одноразового стаканчика из-под кофе (используемого обычно 5–10 мин) потребуется порядка 50 лет; для одноразового подгузника – около 450 лет (т.е. при нём сменятся около 20 поколений прямых потомков его «хозяина»).

В качестве определения термина **пластик** в научных публикациях обычно принимается формулировка, данная Объединённой группой экспертов по научным аспектам защиты морской среды [GESAMP, 2015]. Она определяет пластики как синтетические нерастворимые в воде полимеры, как правило, нефтехимического происхождения, которые можно формовать при нагревании и придавать им различные формы, сохраняющиеся во время использования. Оно основано на терминологии, принятой в производстве,



Рис. 1.4.1. Оцениваемое время разрушения типичных объектов морского мусора в условиях морской среды (по данным NOAA)

Рисунок адаптирован из Wikimedia Commons, Copyright © 2018 URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:How_long_until_it%27s_gone.jpg где «пластик», собственно, и означает, что этот материал под действием нагревания и давления становится пластичным, способным принимать, а затем сохранять заданную форму после охлаждения или отверждения. С точки зрения вопросов антропогенного загрязнения окружающей среды это определение оставляет несколько аспектов неясными. В частности, под него не подпадает ряд синтетических полимеров: (1) полимеры, не переходящие в вязкопластическое состояние при нагревании (например, широко распространённый полиуретан), (2) полимеры, включающие части природных полимеров (например, вискозное волокно, производимое из целлюлозы), (3) синтетические воскообразные вещества (например, полиэтилен при количестве звеньев в цепи порядка 1000, см. ниже). Поскольку для вопросов загрязнения окружающей среды важно именно синтетическое, антропогенное происхождение частиц, а не их возможность переходить в пластическое состояние при повышении температуры, при исследовании «микропластика» в категорию «пластиков», помимо традиционных «термопластов» (см. ниже), часто включаются синтетические текстильные волокна, синтетические каучуки, а также и продукты, изготовленные на основе связующих из синтетических полимеров, – затвердевшие краски, наполнители и т.п. (см. также [Lassen et al., 2015]). Воскообразные и гелеобразные вещества (часто встречающиеся в косметических средствах) обычно не включаются в понятие «микропластик», хотя они также могут быть и в виде порошка, хлопьев или гранул. При этом, однако, полиэтиленовый воск, как вещество синтетическое, нерастворимое в воде, твёрдое в морских условиях и пластичное при нагреве – в обзоре Лесли [Leslie, 2014] причисляется к МП.

В этой книге мы будем следовать более широкому определению «пластика» [Leslie, 2014] как твёрдого органического материала на основе *синтетических* полимеров, как правило, нефтехимического происхождения; полимеры при этом могут быть и частично натуральными (как, например, вискоза, модал, район – *искусственные* волокна, производимые из переработанной целлюлозы). Заметим – это важно! – что ключевым фактором в этом определении является *антропогенная (синтетическая или искусственная) природа* полимерного материала.

Разберёмся подробнее в классификации и характерных физико-химических свойствах синтетических полимеров, поскольку именно они лежат в основе особенностей поведения / изменения свойств частиц МП в окружающей среде. Помимо этого, осознание широчайшего спектра свойств синтетических полимеров уже при их производстве, расширенного затем разнообразием факторов, действующих в окружающей среде, – предопределяет методы дальнейшего описания, исследования, моделирования переноса и накопления этого своеобразного загрязнителя в океане.

Полимеры в целом – это вещества, молекула которых состоит из большого количества повторяющихся фрагментов, см., например, схему молекулы полиэтилена на рисунке 1.4.2. Поэтому молекулу полимера называют макромолекулой или молекулярной цепочкой. Повторяющиеся фрагменты макромолекулы называют молекулярными звеньями, или мономерами, или структурными звеньями. Вещество можно считать полимером, если количество молекулярных звеньев в его молекулярной цепочке настолько большое, что добавление ещё одного звена не приводит к сколько-нибудь заметному изменению свойств. При этом существенное изменение количества



Рис. 1.4.2. Структура и размеры молекулы полиэтилена Рисунок адаптирован из [Ландау, Китайгородский, 1978], с изменениями

звеньев ведёт к значительному изменению свойств вещества. Так, при количестве звеньев n~100 (рис. 1.4.2) в цепочке полиэтилен при нормальных условиях будет вязкой жидкостью, при n~1000 материал станет воскообразным, а вот при n~100 000 он представляет собой твёрдый и хорошо знакомый нам упаковочный материал. Цепочка из 10⁵ звеньев имеет длину приблизительно 0.03 мм при характерном поперечном размере в 3–4 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ м), т.е. длина такой молекулы больше её толщины примерно в сто тысяч раз. Для сравнения, такие же пропорции имеет человеческий волос (толщина порядка 0.1 мм) длиной 10 м или трамвайный рельс (толщина около 10 см) длиной 10 км. Молекулярный вес обычных пластиков достигает миллионов г/моль. Чем длиннее молекулярные цепочки, тем более они спутаны, и тем больше силы притяжения Ван-дер-Ваальса между ними, что обусловливает исключительные механические свойства материала – упругость, прочность, трещиностойкость.

Полимеры имеют множество разновидностей. Они могут быть природными (целлюлоза, крахмал, натуральный каучук), искусственными (модифицированными, например вискоза) или синтетическими; гомополимерами или сополимерами по составу; линейными, разветвлёнными, лестничными или трёхмерными, сшитыми по строению макромолекул; аморфными, частично кристаллизованными или кристаллическими по структуре и т.д. Всё это влияет на те или иные свойства полимерного материала и при ближайшем рассмотрении объясняет, в частности, пути его деградации и разрушения в окружающей среде.

С самой общей точки зрения, характерным свойством пластиков, материалов, основа которых – синтетические или полусинтетические (искусственные) органические полимеры, это возможность их формования, т.е. придания частицам (гранулам) или изделиям различных форм, которые затем сохраняются, позволяя удобное хранение, транспортировку или прямое использование. Сюда входят как термопласты, позволяющие повторную переплавку/формование (такие как РЕ и РР), так и термореактивные пластики (термореактивные вещества), или реактопласты (или термосеты, англ. *thermosets*), которые не могут быть повторно формованы путём переплавки (например, синтетические каучуки автомобильных шин, эпоксидные смолы, краски). Таким образом, ключевое различие термопластов и реактопластов заключается в том, как тот или иной полимер ведет себя при повторном нагревании. Термопласты под воздействием высоких температур обладают способностью многократно переходить в вязкотекучее (пластичное) состояние и вновь отверждаться при понижении температуры, практически без изменения физических и химических свойств. Реактопласты же под воздействием высоких температур приобретают «сшитую» структуру макромолекул, и это необратимый процесс. При последующем нагреве реактопластичные полимеры разрушаются, не переходя в пластичное состояние. Наиболее распространённые в океане пластики (PE, PP, PVC, PS, PET) принадлежат к классу термопластов.

И у термопластов, и у реактопластов есть эластичные подмножества – термоэластопласты и эластомеры. Первые – похожи на резину, но при нагреве переходят в вязкотекучее состояние (так ведут себя, например, некоторые полиуретаны). Эластомеры же (как и все реактопласты) в вязкотекучее состояние не переходят ни при каком нагреве, а при перегреве распадаются на мономеры (типичный пример – резина, продукт вулканизации каучука). Самая общая классификация пластиков приведена на рисунке 1.4.3.



Рис. 1.4.3. Общая классификация полимерных материалов (по URL: https://www.adr-t.ru/lingvo/polymers)

Важно, что в производственных приложениях (переработке, сварке и т.п.) под пластиками/пластмассами чаще всего понимаются только термопластичные полимерные материалы, т.е. те, которые способны повторно переходить в вязкопластическое состояние. При этом Объединённая группа экспертов по научным аспектам защиты морской среды [GESAMP, 2015; Burns, Boxall, 2018], обсуждая определение «пластика» в контексте проблемы морского мусора, предполагает включение в это понятие как термо-, так и реактопластов, подходя к проблеме загрязнения Мирового океана с позиций именно синтетического/антропогенного происхождения материала.

Описание поведения, деградации, фрагментации различных полимерных материалов в окружающей среде требует некоторого представления об их структуре и основных свойствах. Поэтому рассмотрим чуть более подробно особенности и характерные различия термо- и реактопластов.

Термопласты, как правило, состоят из линейных или слегка разветвлённых полимеров, что, собственно, и обусловливает их текучесть при нагревании выше температуры размягчения (см. табл. 1.4.1). Соседние макромолекулы этих полимеров связаны только силами Ван-дер-Ваальса, действующими между молекулярными звеньями соседних макромолекул, находящихся близко друг к другу. В отличие от реактопластов, химических связей между отдельными звеньями соседних молекул здесь нет (рис. 1.4.4).

Силы Ван-дер-Ваальса имеют сложную природу, принципиально отличную от валентной природы химических связей между молекулярными звеньями одной макромолекулы. Для перевода термопласта в вязкотекучее состояние необходимо его нагреть до такой температуры, когда тепловые колебания молекулярных звеньев смогут преодолеть силы Ван-дер-Ваальса и молекулы смогут перемещаться друг относительно друга. Однако при нагреве силы Ван-дер-Ваальса не исчезают, они начинают действовать между оказавшимися рядом звеньями соседних макромолекул и снова разрываются тепловым движением этих звеньев, затрудняя свободное взаимное



Рис. 1.4.4. Структура термопластичного (*a*) и реактопластичного (*б*) полимерных материалов (по URL: http://www.adr-t.ru/lingvo/thermoplastics)

перемещение макромолекул. Поэтому агрегатное состояние расплавленного термопласта и называется вязкой текучестью. Нагрев термопласта до вязкотекучего состояния называют пластификацией, и в большинстве приложений именно *термопласты называют пластическими массами (пластмассами), или пластиками, за их способность к пластификации.*

Если дальше нагревать термопласт, кинетическая энергия движения молекулярных звеньев превысит энергию химической связи между звеньями в макромолекуле, макромолекула начнёт дробиться на части и в пределе разрушится до исходного мономера. Дробление молекул полимера на части называют термодеструкцией. Разрушение полимера до исходных мономеров происходит не мгновенно, процесс деструкции – длительный, его скорость зависит от того, насколько температура материала превысила температуру разложения. В нашем случае важно, что для обычно наблюдаемых в морской среде термопластов температуры разложения существенно выше тех, которые характерны для их природного окружения (табл. 1.4.1), так что термодеструкция в естественных условиях маловероятна. С точки зрения механического разрушения представляется важным, что температура хрупкости (морозостойкость) некоторых термопластов находится в диапазоне, вполне типичном для зим средних широт (в таблице это PP и PVC: температура хрупкости у их различных модификаций от -15 до -5 °C).

У различных **термопластов** силы Ван-дер-Ваальса, удерживающие макромолекулы относительно связанными друг с другом, могут быть более или менее сильными по сравнению с силами химических связей между звеньями одной макромолекулы. Поэтому важно понимать (условное) деление термопластов на группы:

• Первая группа – термопласты с низкой энергией вязкого течения, т.е. со сравнительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса. У таких термопластов температура термического разрушения T_p намного (на 50 °C и более) выше, чем температура вязкой текучести T_r . Типичные примеры таких термопластов – полиэтилен и полипропилен.

Таблица 1.4.1

Температуры хрупкости, пластичности, плавления и деструкции для термопластов, наиболее часто встречающихся в окружающей среде (по [Новиченок, Шульман, 1971; Кацнельсон, Балаев, 1978], URL: http://thermalinfo.ru)

	Т хрупкости, °С (морозостойкость)	<i>Т</i> размягчения, °С	<i>Т</i> плавления, °C	Т разложения, °С (термодеструкция)
PE	-7060	80134	105 135	150
PP	-155	60140	80170	145 300
PS	-40	97 114	190 250	200
PVC	-155, до -75	45 80, до 190	150220	110 120
PET	-40	70245	250260	290350

• Вторая группа – термопласты с высокой энергией вязкого течения. У них T_p не намного (менее чем на 50 °C) выше T_r , что приводит к опасности перегревания полимера при его обработке. Типичный пример – поливинилхлорид.

• Третья группа – термопласты с энергией активации вязкого течения, превышающей энергию химических связей между молекулярными звеньями. При нагреве такие термопласты начинают разрушаться раньше, чем достигнут вязкотекучего состояния. Типичный пример – полиэтилентерефталат.

Под термопластами обычно подразумевают такие полимеры, которые способны при нагреве переходить в вязкотекучее состояние, а при последующем остывании снова затвердевать без заметного изменения физических или химических свойств. Это игнорирует важное различие между первой и второй группами термопластов, а третью игнорирует полностью, но в большинстве случаев такое определение оказывается достаточным.

Другая общая особенность термопластов – довольно высокая способность к пластическим (необратимым) деформациям под небольшой, но длительной нагрузкой. Под действием созданного напряжения (даже без нагрева) некоторые из связей Ван-дер-Ваальса постепенно рвутся, позволяя макромолекулам сместиться и образовать новые поперечные связи. Такое свойство материалов называют ползучестью.

Некоторые термопласты при обычных температурах ведут себя как резина, т.е. способны к большим обратимым деформациям с низким модулем упругости. А при высоких температурах они переходят в вязкотекучее состояние с возможностью формовки и сварки. Такие термопласты называют термоэластопластами и иногда даже считают отдельной группой полимеров. Термоэластопласты находят широкое применение в промышленности. Например, подошвы часто делают не из резины, а формуют из термоэластопластов (например, из термопластичных уретановых каучуков) методом литья под давлением. Такое производство значительно технологичнее, чем вулканизация резины, а в остывшем состоянии хороший термоэластопласт не уступает резине ни в эластичности, ни в износостойкости, ни в морозостойкости.

Важно понимать, что общие названия пластиков (полиэтилен, полипропилен и т.п.) являются в высшей степени собирательными, и каждый из видов полимеров включает большое число разновидностей с существенно разными свойствами (это объясняет, в частности, большой диапазон температур в каждой из строк таблицы 1.4.1). Для примера в таблице 1.4.2 приведены характеристики различных (далеко не всех) материалов семейства полиэтилена. Видно, что они заметно отличаются молекулярной массой, плотностью, кристалличностью, пределом прочности, что однозначно будет влиять на их старение и фрагментацию в естественных условиях, на перенос и накопление частиц и как результат – на их экологическое воздействие [Andrady, 2017].

Реактопласты (в англоязычной литературе – *thermosetting polymers, thermosets* – *термосеты*) – это материалы, в которых при нагревании происходят необратимые химические и фазовые изменения. При этом молекулы реактопласта образуют трёхмерную сшитую сетку, и сформированная таким образом структура не является

Разновидности полиэтилена	Плотность, г/см ³	Кристаллич- ность, %	Средняя мо- лекулярная масса, г/моль (* 10 ³)	Предел прочности, psi × 10 ³
Линейный РЕ низкой плотности	0.92-0.93	~ 20		-
РЕ низкой плотности	0.91-0.925	30-50	10-30	0.6-2.3
РЕ средней плотности	0.926-0.94	50-70	30-50	1.2-3.0
РЕ высокой плотности	0.941-0.95	70-80	50-250	3-5.5
Линейный РЕ высокой плотности	0.959-0.965	80-90	250-1500	5-6
Сверхвысокомолеку- лярный РЕ высокой	0.93-0.94	~ 95	3000-6000	~ 7

Л П, P P P Л П. C

плотности

Разнообразие свойств материалов семейства полиэтилена (по [Andrady, 2017])

текучей под давлением при нагревании, т. е. материал не может быть подвергнут повторной переработке. Процесс образования поперечных химических связей между макромолекулами называют сшивкой или (применительно к каучукам) вулканизацией. В отличие от термопластов, у которых соседние макромолекулы удерживаются вместе только силами Ван-дер-Ваальса, у реактопластов между отдельными звеньями соседних макромолекул действуют такие же прочные химические связи, как и между мономерами в цепи самой макромолекулы. Поэтому любое физическое или химическое воздействие, направленное на разрушение поперечных связей между соседними макромолекулами, приведёт и к разрушению самих макромолекул. На практике это значит, что реактопласт невозможно перевести в вязкотекучее состояние ни нагреванием, ни растворением. Даже сами понятия «макромолекула» или «средняя молекулярная масса» к реактопласту неприменимы, поскольку процесс сшивки связывает молекулы в единую пространственную решётку.

Силы притяжения Ван-дер-Ваальса между молекулярными звеньями в реактопластах также действуют: они вносят свою лепту в степень эластичности/жёсткости материала и его прочность. При нагревании реактопласта, когда кинетическая энергия отдельных звеньев становится выше энергии Ван-дер-Ваальсовых связей, снижаются как жёсткость, так и прочность материала на разрыв. Важно при этом, что уменьшение жёсткости реактопластов обозначает лишь повышение эластичности (т.е. способности к обратимым деформациям), но не проявление пластичности или текучести. Если термопласт определяется однозначно, то реактопласт – понятие, вообще говоря, относительное: в зависимости от так называемой «степени сшивки» макромолекул он может быть более или менее выраженным реактопластом. Степень сшивки показывает процентное количество макромолекул в образце, связанных с другими макромолекулами хотя бы одной поперечной химической связью. Этот параметр, однако, не указывает на общее количество (или плотность) таких связей: если уже достиг-

Таблица 1.4.2

нута 100-процентная степень сшивки, это не означает, что количество поперечных химических связей нельзя увеличить введением большего количества сшивающего агента, более интенсивным облучением и т.п. Таким образом, например, реактопласт со 100-процентной степенью сшивки – резину – получают нагревом каучука после введения в него 1–3% вулканизирующего агента (серы); при этом реактопласт со 100-процентной степенью сшивки – эбонит – получают тем же путём, добавляя 30% серы. Плотность молекулярной решётки этого прочного и совершенно неэластичного материала получается в 10 раз выше, но степень сшивки по-прежнему 100%. В целом, если плотность молекулярной решётки невелика, реактопласт может иметь хорошую эластичность. Реактопласты с повышенной эластичностью называются эластомерами (см. рис. 1.4.3 на с. 41).

Аморфность/кристалличность – это ещё одна характеристика полимерных материалов, важная с точки зрения изменения их физических свойств с течением времени, проведённого в окружающей морской среде. Степень кристалличности (коэффициент кристалличности) полимеров – величина, показывающая, какая часть полимера является кристаллической, т.е. входит в состав так называемых полимерных кристаллитов. В отличие от низкомолекулярных кристаллических веществ, образцы полимеров практически никогда не бывают закристаллизованы полностью. Степень кристалличности оказывает большое влияние на твёрдость, плотность, прозрачность пластика. Она может изменяться от 0 до 100% и на этапе производства зависит главным образом от времени и температуры переработки материала. Линейные полимеры достаточно гибкие, чтобы сформировать плотно упакованные упорядоченные структуры – кристаллические области (рис. 1.4.5). К «кристаллическия» полимерам относятся РЕ, РР, РЕТ, полиамиды и большинство термопластических полиэфиров. Эти пластики на микроуровне состоят из более твёрдых кристаллитов, окружённых



Рис. 1.4.5. Схематическое представление кристаллообразно структурированных областей пластика, окружённых областями с аморфными свойствами Рисунок адаптирован из [Jansen, 2016], с изменениями

более мягким аморфным материалом. Частичная кристалличность делает пластик жёстче, но при высокой степени кристалличности он становится и более хрупким. Такое строение этих пластиков важно с точки зрения образования трещин и их фрагментации при старении материала в окружающей среде. Например, при УФ-облучении полиэтилена основные изменения происходят в аморфной фазе; поскольку аморфная фаза в значительной мере определяет способность полимера к высоким деформациям, то становится понятной одна из возможных причин охрупчивания полиолефинов в результате светового воздействия. Кристаллические полимеры характеризуются высокой хемостойкостью, износостойкостью, низким поверхностным трением.

Высокий уровень кристалличности имеют волокна, часто встречающиеся среди частиц морского МП, так как их получают путём вытягивания из расплава соответствующего пластика [Andrady, 2017].

Степень кристалличности – важная характеристика пластика как загрязнителя морской среды по ряду причин. Во-первых, более высокая степень кристалличности приводит к большей плотности материала и его более вероятному оседанию в водной толще. Во-вторых, кристалличность будет определять уровень возможного загрязнения пластика стойкими органическими веществами, поскольку их накопление происходит только в аморфных областях материала [Andrady, 2017], так что пластики с высокой степенью кристалличности станут их накапливать меньше. Далее, окисление при деградации материала пластика также происходит быстрее в аморфных областях, так как проницаемость областей кристаллитов для кислорода заметно меньше. И наконец, фрагментация материала, стареющего в окружающей среде, происходит путём распространения трещин именно в аморфных областях.

Полимеры с разветвлённой цепью – намного жёстче линейных и вследствие этого не могут сформировать кристаллиты. Такие материалы называются аморфными. К аморфным полимерам относятся PS, поликарбонат, ABS-пластик (акрилонитрил бутадиен стирол) и SAN (сополимер стирола и акрилонитрила). Аморфные полимеры характеризуются прозрачностью (как правило), средней хемостойкостью и износостойкостью и высоким поверхностным трением.

Плотность синтетических полимеров – одна из основных характеристик, определяющих их перенос и накопление в окружающей среде. Наблюдения показывают, что интегральная плотность частиц МП изменяется со временем и в зависимости от условий окружающей среды (рис. 1.4.6, см. подробнее в главе 3). Тем не менее необходимо иметь представление и о начальной плотности исходного материала при его производстве. В таблице 1.1.П (в Приложении) приведены для справки плотности наиболее распространённых синтетических и искусственных полимеров, обнаруживаемых в окружающей среде [Chubarenko et al., 2016]: они находятся в диапазоне от 0.03 г/см³ (вспененные пластики) до 2.2–2.3 г/см³ (флюорокарбоны, тефлон).

Для понимания процесса распространения МП в океане важно иметь представление о плотностях пластиков в сравнении с природными материалами. На рисунке 2.2.1 (на с. 62) и в таблице 2.3.2 (на с. 68) для этой цели приведены масштабы плот-



Рис. 1.4.6. Структура молекул некоторых видов синтетических полимеров, их плотности и ожидаемое распределение в толще воды. Факторы, влияющие на изменение плавучести в окружающей среде

Рисунок адаптирован из [Anderson et al., 2016], с изменениями, с разрешения Elsevier, Copyright © 2016

ности частиц морского снега, фекальных пеллет, балтийского янтаря, кварцевого и кальциевого песка: первые три вещества находятся в диапазоне плотностей пластика, а плотность песка заметно выше плотности самых тяжёлых пластиков.

К настоящему времени разработано и используется большое количество видов полимеров, имеющих соответственно множество градаций плотности. В процессе производства изделий из исходного материала используются различные добавки, свойства и количество которых также заметно сказываются на конечной плотности пластика. С точки зрения приложения к задачам о переносе пластика в морской среде это значит, что необходимо рассматривать материалы, уже с самого начала имеющие довольно широкий спектр плотностей. Рисунок 1.4.6 даёт представление о соотношении плотностей морской воды и наиболее распространённых в океане видов полимеров: полиэтилены, полипропилены, вспененные формы пластиков легче воды и должны (изначально) плавать на её поверхности, в то время как PS (в его твёрдой форме), PES, PA, PVC изначально тяжелее воды. На сегодняшний день около 50–60% мирового производства пластика составляют материалы с исходной плотностью меньше плотности воды [Plastics Europe, 2019]. Тем не менее модельные расчёты показали, что на поверхности Мирового океана плавает не более 0.5–1% от количества пластикового мусора, сброшенного в морскую среду (см. § 1.1). Это предполагает существование механизмов, значительно влияющих на плавучесть частиц пластика, т.е. на отличие их фактической плотности от плотности исходного материала. Механизмы изменения плотности исходного материала и интегральной плотности частицы МП, находящейся в морской среде, показаны на рисунке 1.4.6 и более подробно представлены в главе 3.

ГЛАВА 2

НАБЛЮДАЕМЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ МОРСКОГО МИКРОПЛАСТИКА

В этой главе представлены свойства частиц МП, обнаруживаемых в океане, – в его водах, донных осадках, береговых отложениях, льдах, биоте. Они не только очень разнообразны, но и изменяются со временем нахождения частицы в окружающей среде. Эта разнородность и изменчивость значительно затрудняют описание поведения, переноса, накопления частиц МП «в целом», выдвигая на передний план вопросы о наблюдаемом в морской среде распределении свойств частиц.

Из общих сведений, изложенных в главе 1, следует, в частности, весьма неожиданный вывод: в термине микропластик на сегодняшний день нет ясности ни по первой, ни по второй его части, поскольку и не установлены размерные границы частиц, и несущий угрозы окружающей среде «пластик» может быть не строго термопластичным синтетическим полимером, но и, например, реактопластом или собранным из природных полимеров искусственным волокном. Для определённости рассуждений будем далее в этой книге иметь в виду преимущественно частицы размером от 0.3 до 5 мм, включая в понятие «пластик» все твёрдые нерастворимые в воде частицы антропогенного происхождения, состоящие из синтетических или искусственных полимеров. Прилагательное «твёрдые» в данном случае характеризует только агрегатное состояние вещества (т.е. не жидкое и не газообразное), а не его механические свойства: частицы МП могут быть и мягкими (например, вспененные материалы), и эластичными (как синтетические краски), и гибкими (как волокна тканей). Нижняя граница размерного ряда выбрана по двум причинам. Во-первых, в связи с методическими аспектами: сеть с ячейкой 330-333 мкм является одним из наиболее популярных инструментов в натурных исследованиях, а оптический микроскоп – в идентификации частиц. Во-вторых, из физических соображений: мелкие частицы (особенно в нанометровом диапазоне) будут вести себя иначе, чем их более крупные аналоги (см., например, [Besseling et al., 2017]). Далее в теоретических рассуждениях и лабораторных экспериментах применяются подходы, характерные для описания движения частицы в сплошной среде под действием внешних сил.

Важно понимать соотношение размеров частиц МП и прочих частиц естественного происхождения, присутствующих в морской среде. Рисунок 2.1 даёт общее представление об этом. Как было сказано выше, размерные диапазоны частиц нанои микропластика варьируют между разными авторами, в данном случае использованы принятые в данной книге размерные границы МП 0.3–5 мм и диапазон 1–100 нм для нанопластика [Mattsson et al., 2008]. Существуют общепринятые размерные градации зерен естественных осадков; например, классификация [Blott, Pye, 2001]: 0.0002-0.002 мм глина, 0.002-0.063 мм силт (silt), 0.063-2 мм песок, 2-8 мм мелкозернистый гравий (градация силт частично пересекается с градацией алевритов в российской терминологии [Безруков, Лисицын, 1960]). Размеры же других природных частиц, имеющих биотическое происхождение, сильно зависят от видовой принадлежности их компонент и условий окружающей среды [Turner, 2002]. Для рисунка 2.1, в частности, использовались следующие диапазоны: десятые доли мм – единицы мм для фекальных пеллет (экскременты зоопланктона и рыб) [Turner, 2002]; >0.2 мм размеры морского снега по определению [Alldredge, Silver, 1988]; единицы – сотни мкм для прозрачных частиц экзополимеров (Transparent Exopolymer Particles, «TEP – органические гелеобразные полисахаридные частицы») [Turner, 2015]. Также приведены масштабы размеров клеток бактерий [Sommer et al., 2000], одноклеточных водорослей [Marañón et al., 2009]. Взаимодействие перечисленных частиц и МП будет рассмотрено подробнее в главе 3 (§ 3.3).



Рис. 2.1. Размеры частиц МП в сравнении с некоторыми другими частицами, присутствующими в морской среде

В самом общем контексте под МП понимаются любые мелкие изделия или фрагменты синтетических частиц размером от нескольких микрон до нескольких миллиметров, различной удельной плотности, химического состава, формы, происхождения и других характеристик (см., например, [Hidalgo-Ruz et al., 2012; Filella, 2015; Thompson, 2015]). Неоднородность свойств затрудняет описание поведения МП и требует определённой группировки частиц по их физическим свойствам. Наблюдения показывают, что плавающий МП сосредоточен в центральных частях океанических круговоротов [Lebreton et al., 2012; Maximenko et al., 2012; Hardesty et al., 2017], но, например, в динамичных условиях прибрежной зоны классификация только по критерию погружения/всплытия частиц явно недостаточна. В качестве первого шага к описанию такого сложного объекта в этом разделе мы рассмотрим диапазон плотности, типичные классы размеров и изменчивость форм частиц МП [Chubarenko et al., 2018b].

§ 2.1. Размеры частиц микропластика и их распределение

Поскольку изначально микропластиком стали называть просто «мелкие частицы пластика» [Thompson et al., 2004], вопрос о размерах довольно важен и достоин подробного представления имеющихся точек зрения. Верхний предел – 5 мм – общепринят, а вот относительно нижней границы диапазона размеров МП дебаты продолжаются ([Andrady, 2011; Cole et al., 2011; Sundt et al., 2014; Kershaw, 2015; Ryan, 2015; Rocha-Santos, Duarte, 2015; Thompson, 2015; Van Cauwenberghe et al., 2015; Rodríguez-Seijo, Pereira, 2017] и многие другие). Неопределённость объективно основана на выборе аспекта, который считается наиболее значимым: методы отбора и обработки проб [Hidalgo-Ruz et al., 2012; Filella, 2015; Van Cauwenberghe et al., 2015; Law, 2017; Rodríguez-Seijo, Pereira, 2017], корреляция с микрообъектами в других отраслях науки [Nerland et al., 2014], количественное преобладание в окружающей среде [McDermid, McMullen, 2004; Costa et al., 2010; Ivar do Sul et al., 2009; Eriksen et al., 2014; Phillips, Bonner, 2015] или проглатывание живыми организмами [Perkin et al., 2009; Cole et al., 2013; Foekema et al., 2013; Lusher et al., 2013; Li et al., 2015; Neves et al., 2015; Tanaka, Takada, 2016]. Ни одна из точек зрения на время написания этой книги не может считаться преобладающей, поскольку все исследователи имеют важные аргументы в пользу своих предпочтений. Как следствие, обязательным требованием журналов в настоящее время является прямое и ясное указание размерного диапазона «частиц микропластика», исследуемого в данной конкретной работе.

Интересно упомянуть и обсуждения верхней границы диапазона размеров частиц. На ряде конференций 2016–2019 гг. широко обсуждалась версия трактовки первой части термина как десятичной приставки *микро*- (10⁻⁶): предлагалось закрепить название *«микро*пластик» за частицами размером менее 10⁻⁶ м (т.е. менее 0.001 мм) и соответственно *нано*пластик – для частиц менее 10⁻⁹ м. Однако в результате обмена мнениями это предложение не было принято из лингвистических соображений: «пластик» не является единицей измерения некоторой величины, следовательно, и приставки для дольных единиц к нему не могут быть применены. Следует понимать слова «микропластик» и «нанопластик» как термины, т.е. названия (как, например, микрофон, микроб, Микронезия, микрорайон и т.п.).

По поводу нижней границы диапазона размеров МП в публикациях встречаются следующие варианты.

Во-первых, нижняя граница исследуемых в конкретном случае частиц напрямую зависит от методов отбора проб и их дальнейшей обработки [Hidalgo-Ruz et al., 2012, 2013] (см. более подробно в части V). Так, в ряде работ образцы осадка просеивались с помощью сит, и минимальные размеры собранных частиц МП находились в диапазоне от 0.5 до 2 мм [Costa et al., 2010; Fujieda, Sasaki, 2005], тогда как минимальный размер MП, собранного из образцов морской воды, определяется размером ячеек сетки: обычно это от 53 мкм до 3 мм [Thompson et al., 2004; Norén, 2007; Hidalgo-Ruz et al., 2012]. Поскольку общепринятой практикой для сбора образцов является использование нейстонных сетей с размером ячейки 333 мкм (0.33 мм) [Arthur et al., 2009], это значение также может быть принято в качестве нижнего предела для размера частиц МП. В [Hidalgo-Ruz et al., 2012] предлагается различать две основные категории размеров МП: (1) <500 мкм и (2) от 500 мкм до 5 мм. В то же время Объединённая группа экспертов по научным аспектам защиты морской среды [GESAMP, 2015] установила нижний предел диапазона размеров МП равным 1 нм, тогда как Лассен с соавторами [Lassen et al., 2015] приняли его равным 1 мм.

Чтобы сделать классификацию на основе методов более гибкой, Андради [Andrady, 2011] предложил добавить термин «мезопластик», чтобы различать маленькие частицы пластика, видимые невооружённым глазом, и те, которые видны только при использовании дополнительной техники (микроскопа).

Европейская техническая подгруппа Рамочной директивы морской стратегии (MSFD) по морскому мусору [Galgani et al., 2013] предложила классификацию, которая различает мелкий МП (SMP: <1 мм) и крупный МП (LMP: 1–5 мм).

Наконец, разные живые существа подвергаются воздействию МП разных размеров (рис. 2.1.1). По исследованиям [Wilcox et al., 2015], 59% видов морских птиц проглатывали пластик. Размеры пластиковых фрагментов, потребляемых птенцами Laysan albatross (Phoebastria immutabilis), варьируются от 0.5 до 51.5 мм, максимум до 11.3 см [Auman et al., 1997; Gilbert et al., 2016]. Первые сведения о попадании пластика в рыбу датируются 1970-ми годами, когда обнаружили, что рыба поедает непрозрачные пластиковые шарики из полистирола, присутствующие в прибрежных водах южной части Новой Англии, США [Carpenter et al., 1972]. С тех пор было показано, что по крайней мере 92 вида рыб поедают пластик [Li et al., 2015; Lusher, 2015]. Невес с соавторами [Neves et al., 2015] изучили 263 особи из 26 видов промысловых рыб у побережья Португалии и установили, что размер частиц МП в них варьировал от 0.217 до 4.81 мм (в среднем 2.11±1.67 мм). В исследовании [Foekema et al., 2013] размеры частиц пластика в желудках рыб изменялись от <5 мм до 14.3 мм, при этом наиболее распространённым был класс размеров от 1 до 2 мм [Lusher et al., 2013]. Перкин с соавторами [Perkin et al., 2009] обнаружили, что размер рта наиболее распространённого семейства рыб (*Cyprinidae*) таков, что он ограничивает потребление



Рис. 2.1.1. Диапазон размеров для частиц МП варьирует между авторами, в основном в зависимости от применяемых методов отбора проб / обработки и изучаемой биоты Приведены примеры живых организмов, проглатывающих МП

частиц МП больше 6 мм. Максимальная длина фрагментов МП в пищеварительных трактах 64 японских анчоусов (*Engraulisjaponicus*), пойманных в Токийском заливе, находилась в диапазоне от 150 до 6830 мкм (в среднем 783±1020 мкм) [Tanaka, Takada, 2016]. Ори с соавторами [Ory et al., 2017] сообщают, что 80% рыб *Decapterus muroadsi*, пойманных вдоль побережья острова Рапа-Нуи (остров Пасхи, юго-восточная часть Тихого океана), проглотили от одной до пяти частиц длиной от 0.2 до 5.0 мм (средний размер 1.3±0.1 мм). Наиболее распространённые виды пластика, найденные внутри различных видов коммерческих двустворчатых моллюсков в Китае, как сообщалось в [Li et al., 2015], имели размер от 5 мкм до 5 мм, но наиболее распространёнными были частицы менее 250 мкм. Коул с соавторами [Cole et al., 2013] обнаружили, что зоопланктон поглощает шарики МП размером 1.7–30.6 мкм. Во всех этих исследованиях авторы применяют термин «микропластик».

Таким образом, единого мнения о границах диапазона размеров частиц МП до сих пор нет, и чаще всего размеры связаны с методами отбора/обработки или целями исследования. В наших исследованиях, представленных в дальнейших главах, принят размер частиц МП в диапазоне от 0.2–0.3 до 5 мм, при этом нижний предел выбирается достаточно произвольно и основан либо на применявшихся методиках обработки (размерах ячейки сит), либо на физических рассуждениях: мы рассматриваем свойства частиц в масштабе значительно выше молекулярного и их движение в переходных режимах, т.е. при числах Рейнольдса выше (в некоторых задачах порядка) случая Стокса Re ~ 1 [Chubarenko et al., 2018b].

2.1.2. Наблюдаемые распределения частиц микропластика по размерам

Исследованию распределений по размерам частиц природного происхождения (взвешенного вещества, агрегатов морского снега, фитопланктона, донных осадков, почв) уже посвящено довольно много работ. Были предложены различные варианты формализации этих распределений, например лог-нормальным, бимодальным, степенным законами, двухпараметрическим распределением Вейбулла, фрактальными моделями и т.д. ([Thompson et al., 2016; Feng et al., 2017; Buonassissi, Dierssen, 2010; Weibull, 1951; Zobeck et al., 2003] и многие другие). Для размера и веса частиц, получаемых путём дробления/фрагментации, лог-нормальное распределение² было найдено ещё в теоретических работах А.Н. Колмогорова [1941]. Хотя считается, что вторичный микропластик (т.е. тот, который получается фрагментацией бо́льших объектов) составляет в океане около 80% от общего числа частиц, есть много механизмов перераспределения частиц между поверхностью, водной толщей, донными и береговыми отложениями, например, волокна быстрее обрастают и тонут, а мелкие частицы могут быть съедены. К тому же химический состав и объёмы поступающих в океан полимеров различаются от региона к региону, как и внешние разрушающие факторы (интенсивность солнечного излучения, энергия волн и т.п.). Поэтому важно прежде всего рассмотреть распределения, реально наблюдаемые в различных средах и регионах Мирового океана, а также в биоте.

Исторически, первыми работами, представившими распределение фрагментов пластика по размерам, были исследования мусора, плавающего на поверхности вод различных бассейнов Мирового океана [Сózar et al., 2014]. Они указали на присутствие максимума количества частиц микропластика в области размеров 1–2 мм (рис. 2.1.2). Очевидно, что просто фрагментация пластиковых объектов должна приводить к быстрому росту количества частиц по мере уменьшения их размера, но данные наблюдений этому явно противоречат. Этот факт вызвал широкое обсуждение возможных механизмов «изъятия» с поверхности океана мелких частиц – они потенциально быстрее обрастают биоплёнкой, могут быть съедены рыбой и т.д. Вскоре аналогичные распределения были получены и для частиц микропластика на поверхности Средиземного моря [Pedrotti et al., 2016].

Более крупные и тяжёлые частицы мусора/пластика чаще обнаруживаются в урбанизированных районах, вблизи городов, у густонаселённых берегов или популярных курортных зон [Barnes et al., 2009; Li et al., 2016; UNEP, 2016], т.е. ближе к источникам их происхождения. Что касается более мелких частиц, то их присутствие уже подтверждено повсеместно: в глубоководных океанских отложениях [Thompson et al., 2004;

²Случайная величина называется логарифмически-нормально (лог-нормально) распределённой, если её логарифм подчинен нормальному закону распределения. Это означает, в частности, что значения логарифмически-нормальной случайной величины формируются под воздействием очень большого числа взаимно независимых факторов, причем воздействие каждого отдельного фактора «равномерно незначительно» и равновероятно по знаку (см., например, [Айвазян и др., 1983]).





```
Рисунок адаптирован из [Cózar et al., 2014], дополнительный материал, рис. S6, с разрешения PNAS, Copyright © 2014
```

Van Cauwenberghe et al., 2013b; Woodall et al., 2014; Bergman et al., 2017], в арктических льдах [Obbard et al., 2014], на далёких океанских островах [Ivar do Sul et al., 2013], на пляжах национальных парков [Cooper, 2012; Chubarenko et al., 2020b]. Мониторинг океанских и морских пляжей по всему миру (например, [Gregory, 1978; Ogata et al., 2009; Claessens et al., 2011; Hidalgo-Ruz, Thiel, 2013; Van Cauwenberghe et al., 2013а; Nor, Obbard, 2014; Esiukova, 2017]) показывает, что, в отличие от более крупного пластикового мусора, загрязнение частицами МП в основном не связано с местными источниками загрязнения и региональной деятельностью человека: он присутствует повсю-ду, что характеризует его высокую мобильность даже в масштабах океана.

Многие обзорные работы касаются анализа *распределения частиц МП между осадками, водной толщей и её поверхностью*. Подобные сравнения трудны и часто спорны, поскольку нижняя граница размерного диапазона частиц МП напрямую зависит от методов отбора, экстракции и идентификации частиц. Поэтому непосредственное



Рис. 2.1.3. Диапазоны размеров частиц МП по опубликованным данным:

а – в донных осадках, *б* – на морской поверхности, *в* – в водной толще. Рисунок адаптирован из [Hidalgo-Ruz et al., 2012] с разрешения American Chemical Society, Copyright © 2012



Рис. 2.1.4. Примеры распределений частиц МП по размерам в донных осадках (*a*), на поверхности моря (б) и (в) в водной толще Рисунок адаптирован из [Hidalgo-Ruz et al., 2012] с разрешения American Chemical Society, Copyright © 2012

сравнение диапазонов размеров частиц, определяемых для донных осадков, поверхности моря и водного столба (например, рис. 2.1.3), должно учитывать, что для разных сред используются и различные методы. Тем не менее в целом в донных осадках размеры частиц МП меньше, чем в водной толще и на поверхности моря (рис. 2.1.4).

В ряде работ показано, что в образцах донных отложений наибольшее количество частиц пластика приходится на размер от 1 до 5 мм [McDermid, McMullen, 2004; Ivar do Sul et al., 2009; Costa et al., 2010]. По данным [Cózar et al., 2014], подавляющее большинство плавающих на поверхности пластиковых предметов также имеет размер от 0.3 до 5 мм, при этом наблюдается пик их количества в области размера частиц около 2 мм.

В толще вод, как показывают наблюдения, от 75 до 95% частиц МП приходится на волокна. На основе анализа данных из 916 проб воды, отобранных в шести регионах Мирового океана, Суариа с соавторами [Suaria et al., 2020] предложили гистограммы распределения волокон по длине и диаметру (рис. 2.1.5). Наибольшее количество волокон в водах океанов имеет длину от 0.4 до 1.1 мм и диаметр 15–16 мкм [Suaria et al., 2020].

Примеры распределения МП по размерам в морских организмах показывают следующую картину. Исследования [Beer et al., 2018] в образцах планктона и в пищеварительном тракте двух экономически и экологически важных видов рыб – атлантической сельди (*Clupea harengus*) и европейской кильки (*Sprattus sprattus*) в Балтийском море показали следующее. Размер пластиковых частиц, обнаруженных в образцах планктона,



Рис. 2.1.5. Распределение волокон (из общего числа *n* = 2016 штук) в пробах воды шести бассейнов Мирового океана по длинам (*a*) и диаметрам (*б*). Волокна длиной более 7 мм и диаметром более 75 мкм (*n* = 10) не показаны (окончание рис. см. на с. 60)

Рисунок адаптирован из [Suaria et al., 2020] с разрешения American Association for the Advancement of Science, Copyright © 2020



Рис. 2.1.5. Окончание (начало см. на с. 59)

варьировался от 0.1 до 11.5 мм (в среднем: 1.6±1.7 мм, *n*=356), и МП (< 5 мм) составлял большинство (94%) (рис. 2.1.6). В пластике преобладали волокна (93%, *n*=330) по сравнению с фрагментами (7%). В пищеварительном тракте рыб было обнаружено 184 пластиковых частицы размером от 0.12 до 27.5 мм (в среднем 1.2±2.4 мм). Из них 175 частиц имели длину <5 мм, и, таким образом, почти 95% обнаруженных частиц относились к МП. Как и в случае с образцами планктона, пищеварительный тракт содержал гораздо



Рис. 2.1.6. Размер и тип частиц МП в планктоне (серые столбцы) и в пищеварительном тракте рыб (чёрные столбцы). На фотографиях показаны часть пластикового волокна и фрагмент, обнаруженные в образцах

Рисунок из [Beer et al., 2018] с разрешения Elsevier, Copyright © 2017

больше волокон, чем фрагментов (93 и 7% соответственно) (рис. 2.1.6). Распределение частиц МП по размеру у рыб и в пробах планктона оказалось аналогичным (рис. 2.1.6), несмотря на небольшую разницу в размере ячеек между планктонной сеткой (150 мкм) и ситами (100 мкм), использовавшимися при извлечении пластиковых частиц из растворенных пищеварительных трактов. Волокна как из образцов планктона, так и из пищеварительных трактов имели диаметр от 10 до 40 мкм. По количеству, больше всего распространены мелкие частицы: 76% были меньше 2 мм. Пластик в этих исследованиях имел большое разнообразие цветов, причем чёрный был наиболее распространен как в образцах планктона (70%), так и в рыбе (79%) [Beer et al., 2018].

В целом заметно, что в планктоне и пищевом тракте рыб действительно преобладают частицы пластика менее 2 мм, но можно ли этим объяснять отсутствие должного количества мелких частиц пластика в толще вод и на поверхности – пока неясно.

§ 2.2. Распределение видов полимеров в морской среде

Плотность частиц МП, обнаруживаемых в морских средах, определяется (1) плотностью исходного материала пластика (т.е. видом полимера), (2) добавками (стабилизаторами, пластификаторами, красителями и т.д.), используемыми в процессе производства пластикового изделия, и (3) процессами старения, биообрастания, агрегации и т.д., происходившими с каждой конкретной частицей за время её пребывания в окружающей среде. Последнее – «история жизни» – для каждой частицы индивидуально: старение материала, растрескивание, обрастание определяются внешними условиями, такими как пребывание на солнце или в толще вод/осадка, наличие конкретных видов-обрастателей в ближайшей окрестности, а также питательных веществ для них, попадание в фотическую зону толщи вод или в прибрежный прибой. Производственные добавки, как правило, увеличивают плотность пластика, но их вид и химический состав крайне разнообразны, так что учесть их вклад в плотность частиц не представляется возможным. Более того, если собственно материал пластика инертен и долговечен, то добавки постепенно выделяются из материала пластика в окружающую среду, что вызывает особую озабоченность в связи с их потенциальной токсичностью. Таким образом, первый пункт списка – плотность исходного материала – оказывается основным источником базовой информации о распределении плотностей частиц морского МП.

Исходная удельная плотность различных видов полимеров (PE, PP и т.п.) и характера материала пластика (твёрдый, вспененный, экструзионный и т.п.) может варьироваться в диапазоне от <0.01 г/см³ (для вспененного пенополистирола) до 2.1–2.3 г/см³ для политетрафторэтилена (тефлона) [Driedger et al., 2015; Duis, Coors, 2016; Chubarenko et al., 2018b] (рис. 2.2.1 и табл. 1.1.П в Приложении). Каждый из полимеров имеет множество разновидностей (например, полиэтилен бывает низкого и высокого давления, и плотность у них различна). На практике, при анализе материала реальной морской частицы с помощью FT-IR или рамановской спектроскопии, конкретную разновидность полимера установить сложно, поэтому многие исследования обобщают данные по широким «семействам» полимеров.

	0	Вспененный экструдированный	полистирол		Полипропилен			. Попиамил (нейпон)	Ударопрочный полистирол	. Сплавы на основе полифенилена	Стирол акрилонитрил	Попистироп				. I Іолиметилметакрилат, плексиглас 	и голивинилхпорид	Полиметилакрилат	Поликарбонат	Полиуретан	Фенолформальдегидная смола	. Алкид	Полизстер	. Анетипнепиюлоза		. Полиотипецтерефталат		гаион (вискоза)	• I Іолитетрафторэтилен (тефлон) Фенератира	
	0.2	•	-																											
	0.4																													
	0.6																													
	0.8			1								П	р	и	р	0	д	н	ы	e		в	0	д	ы					
r/cm ³	1.0	снег		арь 📕			-			-		ſ	ľ	1		ī,					Ī	T	ľ							
ность,	1.4	Лорской		кий янта		юлоза 🛛																			•					
топлот	1.6	~	ЦЫ	Балтийс		Целл		ания																						
ельна	1.8		е части					робраст																						
2	2.0	ЛЯ	Морски					оиал би																						
	2.2	т кальци						Мате																						
	2.6	арбона			Песок																									
	2.8	Y																												
	3.0																													



Для сравнения показаны: диапазон плотности природных вод (от пресных до океанских с солёностью 34); плотность естественных частиц в море – от морского снега до карбоната кальция [Maggi, Tang, 2015]; балтийский янтарь [Chubarenko, Stepanova, 2017]; целлюлоза [EPA, 1992]; плотность песчинок [Chubarenko et al., 2016]; плотность материала биологического обрастания (сухая плотность микробной биомассы [Bratback, Dundas, 1984])

Рисунок адаптирован из [Chubarenko et al., 2018b] с разрешения Elsevier, Copyright © 2018

Измеренные плотности частиц морского МП (т.е. полученного из образцов окружающей среды) могут отличаться от тех, которые перечислены в таблице 1.1.П, по многим причинам: из-за прилипших частиц осадка или водорослей, бактериального или микробного разрастания на поверхностях частиц и внутри их трещин, или из-за взвешивания их во время обработки во влажном или в сухом состоянии [Andrady et al., 1998; EN ISO 4611, 1999; Morét-Ferguson et al., 2010; Hidalgo-Ruz et al., 2012]. Плотность материала пластика также может измениться из-за пребывания в море. Например, удельная плотность пеллет уменьшалась при длительном воздействии морской среды с 0.85 до 0.81 г/см³ для HDPE и с 1.04 до 1.08 г/см³ для PS [Morét-Ferguson et al., 2010]. Анализ 748 частиц пластика, плававших на поверхности океана в Северной Атлантике [Morét-Ferguson et al., 2010], показал, что их измеренная плотность (рис. 2.2.2) составляла от 0.808 до 1.24 г/см³, причём примерно половина частиц имела



Рис. 2.2.2. Распределение измеренных интегральных плотностей частиц микропластика в пробах воды на поверхности (*n* = 729, черная линия) и пляжевых отложениях (*n* = 374, серая линия) Северной Атлантики (по материалам из [Morét-Ferguson et al., 2010])
Количество частиц в пробах (по вертикальной оси) для осадков и воды выражалось в разных единицах измерения, поэтому сравнивать следует только их распределения. Вертикальная пунктирная линия показывает плотность океанских вод; горизонтальные линии – диапазон плотностей основных

семейств полимеров. Маркерами приведены значения для сред Балтийского моря (по материалам [Zobkov et al., 2019; Esiukova et al., 2020a,b]) плотность от 0.97 до 1.04 г/см³. Элементный анализ подтвердил, что образцы в этом диапазоне плотности соответствуют РР и РЕ, плотность которых несколько увеличилась, вероятно, из-за биообрастания. Таким образом, на самом деле неудивительно, что удельные плотности многих частиц морского микропластика не совпадают с плотностями первичных полимеров.

Учитывая такой широкий диапазон исходных плотностей пластика и разнообразие механизмов изменения интегральной плотности частицы в морской среде, наиболее приемлемым способом анализа общей картины, наблюдаемой в океане, является представление распределений частиц по плотности. При этом удобно отталкиваться от общих цифр объёмов мирового производства различных видов пластика, предполагая, что в океан они поступают примерно в тех же пропорциях. В таблице 2.2.1 приведены данные по шести видам наиболее распространённых полимеров за 2012 г. [Plastics Europe, 2013]. Полимеры с плотностью ниже, чем плотность воды, – полиэтилены и полипропилены – составляют примерно половину общего объёма производства.

Конкретное распределение видов полимеров в морских водах и образцах отложений зависит от конкретного региона и в определённой степени от используемых методов отбора проб и их обработки. Например, Вудалл с соавторами [Woodall et al., 2014] сообщили, что в образцах глубоководных отложений 56.9% от общего количества ненатуральных волокон состояли из вискозы (искусственного (не синтетического) полимера плотностью 1.5-1.52 г/см³), в то время как среди пластиковых волокон наиболее распространен полиэфир (53.4%; типичная плотность 1.2-1.5 г/см³), за которым следуют полиамиды (1.02-1.05 г/см³) и ацетат (34.1%; 1.32 г/см³), а затем акрил (12.4%; 1.14-1.18 г/см³). Как правило, на поверхности открытого океана чаще всего встречаются плавучие частицы МП: из HDPE и LDPE (0.89-0.97 г/см³) и PP (0.83-0.85 г/см³), однако часто сообщается и о частицах, которые плотнее воды: из PS (1.04-1.1 г/см³, PVC (1.16-1.58 г/см³) и PET (1.29-1.45 г/см³) [Hidalgo-Ruz et al., 2012]. Противоположная ситуация – присутствие МП низкой плотности в донных отложениях – также неоднократно отмечалась [Esiukova et al., 2020b]. Ещё в 1975 г. Холмстрём сообщал,

Таблица 2.2.1

Типы пластика	× 10 ⁶ т	%
Полиэтилен	85	30
Полиэтилен высокой плотности	35	12
Полиэтилен низкой плотности	50	18
Полипропилен	54	19
Поливинилхлорид	31	11
Полистирол, вспененный пенополистирол	21	7
Полиуретаны	21	7
Полиэтилентерефталат (термопластичный полиэстер)	19	7

Объём мирового производства наиболее распространённых видов полимеров за 2012 г. [Plastics Europe, 2013]

что на дне пролива Скагеррак (Балтийское море) шведские рыбаки в изобилии обнаруживают пластиковые пакеты из LDPE, покрытые известковыми наростами и бурыми водорослями [Holmström, 1975]. Множество полиэтиленовых пакетов на дне Готландской впадины Балтийского моря подтверждается и учёными, тралившими дно в поисках потерянного оборудования (А. Подуфалов, В. Пака, личное сообщение).

В обзоре [Erni-Cassola et al., 2019] авторы проанализировали распределение видов полимеров частиц МП в открытом океане и прибрежной зоне (на поверхности, в толще вод и осадках) на основе 39 работ (выбранных из общего числа 283), представивших их детальное описание. Оказалось, что в открытом океане виды полимеров, обнаруживаемых в толще вод, в некоторой степени следуют их плотности: полимеры более низкой плотности (РР и РЕ) преобладали на морской поверхности (25 и 42% соответственно), но их содержание в водной толще уменьшилось (3 и 2% в глубоководных районах, соответственно). При этом процент полимеров с большей плотностью (полиэфиры и акрилы) увеличивался с глубиной (5% в поверхностном слое против 77% в глубоководных районах), см. рисунок 2.2.3BK [Erni-Cassola et al., 2019]. Тем не менее отмечается и значительное присутствие полимеров с исходной плотностью ниже воды – в донных осадках, и более плотных полимеров – на поверхности и в водной толще.

§ 2.3. Форма и текстура поверхности частиц микропластика

Частицы МП в морской среде могут иметь самые разные формы (см., например, коллекцию частиц МП, собранных в Балтийском море, на рис. 2.3.1). Принципиально они определяются исходной формой первичных пластиковых объектов, но могут изменяться в результате процессов деградации и эрозии поверхности частиц. В частности, предполагается [Hidalgo-Ruz et al., 2012], что форма пластиковых фрагментов зависит от процесса фрагментации, а также времени пребывания в окружа-



Рис. 2.3.1 (цветная версия см. рис. 2.3.1ВК). Примеры частиц микропластика разных форм: трёхмерные – сферы, пеллеты, фрагменты; плоские – фрагменты, хлопья, чешуйки, плёнки; одномерные – лески, нити, волокна

Рисунок адаптирован из [Chubarenko et al., 2018b] с разрешения Elsevier, Copyright © 2018

ющей среде: острые края могут указывать либо на недавнее попадание в море, либо на недавний распад более крупных объектов, тогда как гладкие края встречаются у более старых фрагментов, которые непрерывно полируются другими частицами или осадком [Carpenter, Smith, 1972; Doyle et al., 2011; Chubarenko et al., 2016]. Гилфиллан с соавторами [Gilfillan et al., 2009] также отметили, что крупные частицы часто имели более вытянутую форму и/или негладкую поверхность, в то время как меньшие частицы были более округлыми.

Такая «геометрическая» классификация удобна для аналитического описания, однако не учитывает многих специфических черт частиц. В работе [Tanaka, Takada, 2016] предлагается более подробный вариант описания основных форм МП: (1) фрагменты: частицы, полученные в результате дробления более крупных материалов; (2) шарики: частицы, изготовленные в виде сфер или совокупности сфер; (3) гранулы: первичные цилиндрические или дискообразные частицы, обычно размером от 2 до 5 мм, изготовленные в качестве сырья для производства более крупных пластиковых изделий; (4) пены из полимера; (5) плёнки: мягкие фрагменты тонких материалов – пластиковых пакетов, оберточной бумаги и т.п.; (6) листы: твёрдые фрагменты тонких полимеров; (7) нити: нитевидные полимеры, полученные путём фрагментации веревок или лесок, применяемых в рыболовстве, диаметром более 50 мкм и (8) волокна: нитевидные полимеры из текстиля, включая одежду и предметы обстановки, диаметром ≤50 мкм. Пороговое значение 50 мкм для волокон было выбрано [Tanaka, Takada, 2016], поскольку типичные текстильные волокна имеют диаметр от 10 до 20 мкм (до 50 мкм) [Sinclair, 2015], а диаметр мононитей, используемых в рыболовных верёвках и снастях, больше нескольких сотен микрометров [Chattopadhyay, 2010].

В обзоре Идальго-Руз с соавторами [Hidalgo-Ruz et al., 2012] перечислены следующие категории, которые исследователи применяют для визуального описания форм МП, собранных в морской среде: (1) для гранул: цилиндрические, дискообразные, плоские, яйцевидные, сфероидные; (2) для фрагментов: закруглённые, плоские, угловатые; (3) общие характеристики формы: нерегулярная, удлинённая, изрезанная, шероховатая, с обломанными краями.

Распространённость частиц разных форм различна в разных морских средах (вода, осадок, пляж и т.п.). В частности, на поверхности воды и на пляжах часто численно доминируют фрагменты пластиковых изделий, за ними следуют пластиковые шарики (см., например, [Ryan, 1988; Moore et al., 2001; Browne et al., 2010; Cózar et al., 2017] и пенополистирол как второй по распространённости материал [Yamashita, Tanimura, 2007]. Большинство частиц МП, обнаруженных в сублиторальных и устьевых отложениях, были волокнами [Thompson et al., 2004; Browne et al., 2010; Browne et al., 2011]. В глубоководных донных отложениях все частицы МП имеют волокнистую форму, обычно 2–3 мм в длину и менее 0.1 мм в диаметре [Woodall et al., 2014]. Пластиковые плёнки широко распространены на пляжах, на поверхности воды и в донных осадках в виде макрообъектов: пакетов для покупок, плёнок для теплиц, строительных, инсоляционных, упаковочных плёнок. Среди частиц микропластика в водной толще они встречаются значительно реже. Конечно, существенны и различия между регионами (см. для примера табл. 2.3.1). Дополнительные неточности вносит и субъективный фактор: разные наблюдатели классифицируют формы и даже типы частиц несколько

Таблица 2.3.1

Примеры распределений частиц МП по формам (%) по наблюдениям в морской среде

Регион	Регион Волокна Фрагме				Пеллеты	Прочие	Источник			
	,	Донны	е осадки							
Обзор 320 морских и пресноводных иссле- дований (среднее)	45	33	5	5	10	[Burns, Boxall, 2018]				
Северное море, 10 станций	90-100	0.9-4	4.5		0		[Strand, Tairova, 2016]			
Бохайское море (Бо- хайвань)	83.7-96.4	3.6-9	<1.1							
Жёлтое и Восточно- Китайское море	77	17	5		1	[Zhang et al., 2019]				
Устье Янцзы (Китай)	66.7	23.8	9.5		0.0		[Li et al., 2020]			
Балтийское море	74.5	5.7	19.8				[Esiukova et al., 2020b]			
Водная толща										
Обзор 320 морских и пресноводных иссле- дований (среднее)	52	29	6	2	3	8	[Burns, Boxall, 2018]			
Бохайское море (Бо- хайвань)	75-94.7	3.7-24.6	< 1.1				[Dai et al., 2018]			
Берингово и Чукот- ское море; СЗ Тихого океана (поверхност- ный слой)	от- хого 95.9 3.6 0.5		0.5				[Mu et al., 2019a]			
Северный Ледовитый океан (к Ю и ЮЗ от Шпицбергена)	95	4.9	<0.1				[Lusher et al., 2015]			
Устье Янцзы (Китай)	33.3	39.2	19.6		7.8		[Li et al., 2020]			
Балтийское море	82-93.7	0.5 - 5.8	4.7-14.3				[Zobkov et al., 2019]			
	Пляжи									
Балтийское море (Куршская коса)	74.3	23.1	2.6				[Chuba- renko et al., 2020b; Esiukova et al., 2020a]			

*Примеры распределений по формам также приведены в приложении к части V в таблице 15.4.6П.

по-разному. Например, текстильные *волокна* и сплетённые из них *нити* в некоторых исследованиях не различаются, в то время как в других предлагается даже удобный критерий их классификации: нити более толстые (> 100 мкм) и легко разделяются на волокна, типичная толщина которых составляет 10–30 мкм [Sinclair, 2015; Tanaka, Takada, 2016].

Для анализа процессов переноса и накопления частиц МП в морской среде полезно их сравнение с характеристиками других морских частиц. Таблица 2.3.2 даёт представление о сравнительных размерах, форме и плотности некоторых видов природных частиц, встречающихся в водной толще и осадках.

Таблица 2.3.2

Сравнение размеров, форм и плотностей некоторых видов частиц, обнаруживаемых в морской среде [Khatmullina, Chubarenko, 2019]

Вид частиц	Плотность, г/см ³	Размер, мм	Форма
МП	0.05–2.1 [Chubarenko et al., 2016]	< 5 [Arthur et al., 2009]	Квазиодномерная (волокна, лески), квазидвумерная (плёнки, хлопья), трёхмерная (фрагменты, сферичес- кие и цилиндрические пеллеты и т.п.
Янтарь	1.05–1.1, до 2.00 [Chubarenko, Stepanova, 2017]	< 100	Нерегулярная трёхмерная, часто с резкими (обломанными) краями [Chubarenko, Stepanova, 2017]
Кварцевый песок	2.65	0.062–2 (от очень мелкого до очень крупного) [Wentworth, 1922]	Нерегулярная трёхмерная, округлая или угловатая [Blott, Pye, 2008]
Кальциевый песок (соссо- liths, corals, pieces of car- bonate mate- rials)	2.6-2.7	0.062–2 (от очень мелкого до очень крупного) [Wentworth, 1922]	Нерегулярная, плоская; разнообра- зие форм связано с биологическим происхождением (стержневидные, плоские, дискообразные, изоме- трические, с шероховатой тексту- рой поверхности и неровными кра- ями) [Wang et al., 2018]
Фекальные пеллеты	1.1–1.2 [Yoon et al., 2001] [Turner, 2002]	0.4–4 минипеллеты – десятки мкм [Turner, 2002]	Эллипсоидальная, цилиндрическая с закруглёнными/коническими концами, коническая, спиралевид- ная [Yoon et al., 2001], сферическая [Turner, 2002]
Морской снег	1.03–1.3 [Maggi, 2013] ~1.03 [Iversen, Ploug, 2010]	1–4 [Iversen, Ploug, 2010]	Нерегулярная; трёхмерные агрега- ты многих частиц; в агрегаты могут входить остатки ракушек, хлопья диатомовых водорослей и динофла- геллат, фекальные пеллеты и разно- образный детрит [Turner et al., 2002]

Учитывая значительно более широкий опыт исследований поведения частиц в морской среде, имеющийся в седиментологии и биологии, представляется правильным применение и выработанных там подходов к характеристике форм частиц. Так, например, в работе [Sneed, Folk, 1958] предложена классификация частиц естественных осадков на основе соотношения характерных размеров зерна: компактные, плоские и вытянутые (рис. 2.3.2).

Ещё один способ описания формы частиц, возможно, применимый и для МП, может быть почерпнут из исследований морского снега. Например, в статье [Many et al., 2019] авторы характеризовали форму агрегата морского снега двумя параметрами: (1) диаметром круга с площадью, равной площади частицы, и (2) удлинением частицы, т.е. отношением её минимального и максимального линейных размеров. Измерения и распознавание проводилось автоматически путём обработки изображений частиц. Формы наблюдаемых частиц (точнее – их проекции) автоматически сканировались с изображений или видео и располагались в виде матрицы (рис. 2.3.3), в соответствие которой может легко быть поставлена матрица распределения количества частиц по классам. Дополнительное удобство такой обработки – автоматическое распознавание частиц, схожих по форме с диатомовыми водорослями (очень удлинённые формы) и с пузырьками воздуха (рис. 2.3.3).



Рис. 2.3.2. Вариант классификации частиц МП по форме на основе диаграммы [Sneed, Folk, 1958]



Рис. 2.3.3. Распределение частиц морского снега по формам. Отмечены области, характерные для диатомовых водорослей и пузырьков воздуха Общее число обработанных кадров – 2012, количество частиц – 119 858 (по материалам из [Many et al., 2019])

Текстура поверхности (или шероховатость) также считается характеристикой формы частиц МП [Rodriguez et al., 2013]. Натурные наблюдения показывают, что частицы МП в морской среде часто имеют грубые, механически повреждённые, потрескавшиеся поверхности [Shaw, Day, 1994; Corcoran et al., 2009]. Это может, в частности, значить, что для оценки площади поверхности частицы МП более подходящим является подход фрактальной геометрии. Высказывалась и гипотеза, что фрактальная размерность поверхности частицы МП может использоваться для оценки времени её пребывания в море. Показано, что концы плёнок после механических разрывов имеют фрактальную структуру [Eran et al., 2002]. При этом, однако, пластиковые волокна – гладкие [Hidalgo-Ruz et al., 2012], и этот признак часто применяется в идентификации волокон антропогенного происхождения (см. часть V). Идея связать фрактальную размерность поверхности со временем пребывания частицы в море выглядит многообещающей, но требует гораздо большего количества лабораторных и натурных исследований. В то же время увеличение площади поверхности частицы из-за её фрактальной структуры, по-видимому, оказывает ограниченное влияние на скорость биологического обрастания частиц МП: с одной стороны, повреждённая поверхность начинает обрастать быстрее, но, с другой – слишком маленькие трещины и неровности довольно быстро будут сглажены биоплёнкой – относительно крупными клетками водорослей/бактерий.

§ 2.4. Цвет

Как бы странно на первый взгляд ни звучала мысль о том, что цвет частиц загрязнителя влияет на его перенос и накопление в отдельных элементах морской среды, наблюдения в океане показывают, что для МП это именно так. Разнообразие цветов пластика в условиях окружающей среды оказывается важным по нескольким причинам. Во-первых, цвет существенно влияет на пищевой выбор морских обитателей. Во-вторых, частицы тёмного цвета, находясь под воздействием ультрафиолета, должны больше нагреваться и быстрее стареть в условиях нахождения на пляже. Вполне вероятно, что тёмный пластик оказывает большее влияние на процессы замерзания/таяния морского льда. С точки зрения исследований и наблюдений за МП, изменение цвета, наряду с изменением состояния поверхности, может указывать на время пребывания и условия, в которых частица находилась в течение её «жизни» в окружающей среде. Поэтому характеристика цвета пластика часто бывает включена в описание результатов исследований этого вида загрязнения, хотя и тут сопоставимость и актуальность этой информации ограничена методологией или субъективностью наблюдателя.

Хотя яркий цвет частиц может предполагать искусственное происхождение частиц, не все они оказываются полимерами по результатам спектрального анализа. Например, при исследовании МП в донных осадках Арктики (HAUSGARTEN observatory) оказалось, что все обнаруженные цветные частицы не являются синтетическими полимерами [Bergman et al., 2017]. На основе анализа тысяч плавающих на поверхности океана пластиковых фрагментов [Marti et al., 2020] пришли к следующим выводам о распределении их цветов. Чаще всего в океане встречаются белые и прозрачные/полупрозрачные частицы (47%), жёлтые и коричневые (26%), а также синие (9%). Удельный вес количества частиц белого цвета увеличивается в классе самых мелких частиц (<5 мм) и вдали от побережий (> 500 км). На основании этих фактов можно предположить, что и фрагментация, и изменение цвета частиц МП в океане прогрессируют с увеличением времени воздействия солнечного света. Интересно, что количество жёлтых частиц достигает пика на размерах около 1 см, а коричневого цвета – около 1 мм, что хорошо согласуется с представлением об изменении цвета и фрагментации частиц по мере старения материала (см. § 3.1).

В натурных исследованиях цвет частиц МП определяется чаще всего путём визуальной сортировки. Наряду с использованием простейшей шкалы из 4 цветовых категорий – чёрный, белый, серый, прозрачный [Shaw, Day, 1994; Barrows et al., 2017], применяются и более подробные классификации на основе до 32 цветов [Crawford, Quinn, 2017]. Очевидно, что при визуальной оценке результаты становятся субъективными, зависящими как от наблюдателя и его опыта, так и от особенностей конкретного набора частиц. Поэтому перспективным выглядит предложение полуавтоматического метода для анализа цветов с помощью эталонной палитры из 120 цветов цветовой модели Pantone [Marti et al., 2020], где цвет пластиковых частиц/предметов классифицируется с использованием палитры с 13 основными цветами и 9 оттенками от черного до белого (плюс прозрачный/полупрозрачный), что составляет в общей сложности 120 возможных цветовых кодов (рис. 2.4.1BK).

Метод назначения цвета с помощью визуальной палитры. По результатам масштабной работы над анализом цветовых характеристик 8849 пластиковых частиц, собранных с помощью буксируемых сетей с поверхности океана в пяти основных зонах аккумуляции, а также в Средиземном море, Красном море, Арктических морях и Бискайском заливе, Марти с соавторами [Marti et al., 2020] предложили формализовать определение цвета, используя цифровую идентификацию 120 цветов палитры Pantone. Метод определения состоит в следующем. Просушенные пластиковые фрагменты рассортировывались в чашки Петри по основным цветам. Напечатанная цветовая палитра помещается под чашкой Петри в качестве эталона, и по визуальному сходству фрагментам назначаются цветовые коды. Когда цвет предмета заметно неоднороден, например, из-за биологического обрастания, предлагается регистрировать дополнительный цвет понадобился только небольшому количеству частиц (<2% от общего числа). Пример распределения цветов жёстких пластиковых фрагментов, собранных в поверхностных водах Мирового океана, в палитре 120 цветов Рапtone, приведён на рисунке 2.4.2.



Рис. 2.4.2 (цветная версия см. рис. 2.4.2ВК). Распределение (в процентах) цветов жёстких пластиковых фрагментов (*n* = 7395), собранных в поверхностных водах Мирового океана, в палитре 120 цветов Pantone. Интегральные (суммарные) распределения по оттенкам и цветам показаны на левой и задней плоскостях, указывая на относительное увеличение

количества частиц к самым светлым оттенкам и максимум на жёлтом и коричневом цветах. В график не включены белый, прозрачный/полупрозрачный и чёрный (31, 16 и 7% соответственно)

Рисунок адаптирован из [Marti et al., 2020] с разрешения American Chemical Society, Copyright © 2020
Для возможной дальнейшей автоматизации процедуры, [Marti et al., 2020] провели сравнение полученного распределение цветов по палитре Pantone в выборке (N = 103) с тем, который даёт распознавание цвета программой ImageJ [URL: https:// imagej.nih.gov/ij/] по фотографиям камерой высокого разрешения (NIKON D810, экспозиция 1/15 с, диафрагма f/4.5 и без вспышки). Это программное обеспечение, как и другие распространённые анализаторы изображений, обеспечивает цифровую цветовую категоризацию по комбинации баллов красного, зелёного и синего цвета (RGB) по шкале от 0 до 255. Таким образом, палитра RGB содержит 16 777 216 цветов (256³). Для преобразования любого кода RGB в один из 120 цветов палитры Pantone предложена автоматическая процедура, основанная на оценке близости точек в трёхмерном цветовом пространстве.

Глава 3

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ЧАСТИЦ МИКРОПЛАСТИКА СО ВРЕМЕНЕМ

§ 3.1. Деградация частиц микропластика: старение материала, фрагментация, минерализация

С течением времени, проведённого в окружающей среде, пластик постепенно теряет свои первоначальные свойства. Скорость изменения свойств зависит от физических, химических и биологических условий, с которыми встречался и в которых находился конкретный пластиковый объект, а также от длительности и интенсивности внешних воздействий. Синтетические полимеры массово производятся и, как следствие, поступают в окружающую среду только в течение последних 60–70 лет. Поэтому изучение процессов их изменения в естественных условиях находится на начальных стадиях, а это всегда связано, в частности, с неоднозначностью использования терминологии. Как правило, необходимые для описания термины заимствуются из других наук, но в данном случае – приложении к пластику – они могут иметь специфический смысл.

На нынешнем этапе для описания процесса изменения свойств частиц МП (и других пластиковых объектов) со временем в научных публикациях применяются термины старение (aging – если в самом в общем смысле, weathering – если имеется в виду старение в окружающей среде, преимущественно из-за ультрафиолетового (УФ) излучения и выветривания на пляжах), фрагментация (fragmentation – отделение от частицы более мелких фрагментов или потеря ею механической целостности) и деградация (degradation). При этом последний термин – деградация – используется авторами публикаций в самых разных смыслах: от начальных изменений шероховатости поверхности частицы до полной минерализации полимерного материала. Это вызывает сложности в понимании сути, поэтому далее приведены некоторые определения, которые будут применяться в этой книге в приложении к изменениям свойств пластиковых частиц в окружающей среде и не претендуют на всеобщность.

В публикациях по исследованиям МП встречается два варианта употребления термина *деградация*. С одной стороны, под *деградацией* материала полимера или частиц из него понимается сам *процесс изменения свойств* (прочности на разрыв, цвета,

шероховатости, формы и т.д.) под влиянием одного или нескольких факторов окружающей среды, таких как тепло, свет, химические вещества (кислоты, щёлочи и некоторые соли) или биологические организмы. В таком смысле «деградация» является синонимом старения материала. При этом для подавляющего большинства обычных пластиковых изделий, даже если они распадаются на все более и более мелкие частицы под воздействием внешних факторов, получающиеся фрагменты остаются синтетическими, т.к. сам полимер совсем не обязательно полностью разлагается до природных химических соединений или химических элементов в естественных морских условиях [Нореwell et al., 2009]. С другой стороны, под деградацией часто понимается и её окончательный результат: полное разрушение материала с разложением на несинтетические молекулы. Возможно, в этом случае правильнее употреблять термин минерализация: в контексте деградации полимеров она определяется как полное разрушение материала на углекислый газ, воду, метан, водород, аммиак и другие простые неорганические соединения в результате действия как абиотических факторов, так и микроорганизмов [UNEP, 2015]. Полная деградация материала пластика или пластикового изделия подразумевает, таким образом, именно его минерализацию. Только минерализация окончательно изымает синтетический полимер из естественной морской среды, и, следовательно, именно она важна с экологической точки зрения [Andrady, 2017].

Особое внимание в исследованиях и публикациях уделяется *биодеградации*. Согласно [UNEP, 2015], *биодеградация* – это биологический *процесс*, в результате которого органическое вещество *полностью или частично разлагается до воды, углекислого газа или метана, энергии и новой биомассы микроорганизмами (бактериями и грибами)*. Заметим, что, как и в случае с термином деградация, в публикациях по микропластику под биодеградацией может пониматься не столько конечный результат (разложение пластика до простых молекул), сколько сам процесс изменения свойств пластика живыми организмами, в той или иной мере затрагивающий его химические (например, среднюю молекулярную массу) или физические (степень кристалличности материала, шероховатость поверхности частицы и т.п.) характеристики. С точки зрения вопросов, рассматриваемых в этой книге, а именно – «жизни» частиц обычных пластиков в океане, биодеградация не может привести к хоть сколько-нибудь существенному разрушению материала пластика [Andrady, 1998; Andrady, 2011; Lott et al., 2021].

С точки зрения разрушения пластика в окружающей среде отдельной группой можно считать традиционные *полимеры*, производимые *с (био)разлагающими добав-ками*, ускоряющими процесс разложения в естественных условиях («разлагаемые пластики», в частности, это пластики с оксобиоразлагающими добавками). Пока такие материалы приносят больше проблем окружающей среде, чем пользы: они требуют отдельной утилизации, специального состава компоста, для разложения им нужны строго определённые условия. Такой пластик не подлежит повторной переработке и не решает проблему загрязнения Мирового океана, поскольку быстро распадается – именно на частицы МП. Процесс разложения на частицы МП может быть длительным (особенно в океане), поскольку зависит от физических факторов (воздействие света, доступ кислорода, довольно высокая температура) и их «нужного» сочетания [Swift,

Wiles, 2004]. Такие материалы в условиях обычной свалки или в наземной среде будут постепенно и последовательно проходить стадии разложения до МП, но в море могут сохраняться в течение длительного времени [Kyrikou, Briassoulis, 2007; UNEP, 2015].

В настоящее время создан уже довольно большой класс *биоразлагаемых полимеров*, мировое производство которых развивается высокими темпами. В их основе лежат природные компоненты (например, крахмал, полимолочная кислота, целлюлоза) и ими предполагается, в частности, заменить некоторые упаковочные материалы из обычного пластика. В отличие от абсолютного большинства обычных пластиков, биоразлагаемые полимеры (принципиально) могут быть расщеплены микроорганизмами в условиях окружающей среды, однако полностью биоразлагаемых пластиков в мире на данный момент фактически не существует. Формально, полимер считается биоразлагаемым (в Европе – «компостируемым»), если в течение шести месяцев он полностью разлагается в почве или воде до углекислого газа, воды и новой биомассы. Тем не менее каждое из найденных на сегодняшний день решений имеет как преимущества, так и недостатки, и по-прежнему несет определённые риски для окружающей среды.

Среди *механизмов старения* материала пластика в окружающей среде в публикациях упоминаются фотоокисление (photo-oxidative degradation), термоокисление (thermal degradation), окисление озоном (ozone-induced degradation), химико-механическая деградация (mechanochemical degradation), каталитическая деградация (catalytic degradation), гидролиз (hydrolysis), биодеградация (biodegradation) [Singh, Sharma, 2008; Andrady, 2017]. Описание специфических особенностей работы этих механизмов выходит за рамки этой книги (подробнее с ними можно познакомиться, например, в обзорной статье [Singh, Sharma, 2008]), а вот анализ условий окружающей среды, способствующих ускорению старения материала, представляется здесь уместным.

Факторы, ускоряющие старение материала пластика. Относительную важность различных факторов окружающей среды для старения материала пластика качественно иллюстрирует таблица 3.1.1. УФ-излучение – наиболее важный фактор, приводящий к (относительно) быстрому разрушению пластика: оно запускает механизм термоокисления, который и приводит к собственно изменению свойств материала [Andrady, 2017]. Показано [Wang et al., 2016], что на суше вызываемое УФ-излучением окисление работает на порядки быстрее других разрушающих пластик факторов. УФ-старение пластиков происходит интенсивнее всего на пляжах, но идёт значительно медленнее у плавающих в воде предметов [Andrady, 2011; Andrady, 2017]. Это происходит, главным образом, из-за более низкой температуры находящихся в воде объектов по сравнению с теми, которые лежат на песке.

Разрушающее действие УФ-излучения в поверхностных водах может быть отчасти ослаблено биообрастанием поверхности частицы, однако результат существенно зависит от особенностей вида-обрастателя [Andrady, 2017]. Биоплёнка на поверхности плавающих объектов может уменьшить воздействие солнечной радиации вплоть до почти полного экранирования [Weinstein et al., 2016]. Как результат, МП, собран-

Таблица 3.1.1

Факторы, ускоряющие старение материала пластика в различных зонах морской среды

Зона	УФ-излуче- ние	Температура	Наличие кислорода	Био- обрастание	Механиче- ские воздей- ствия	Замерзание/ таяние
Пляж	Существенно	Очень существенно	Очень существенно	Нет	Существенно	Существенно**
Прибой- ная зона	Существенно**	Очень существенно**	Существен- но**	Нет	Очень существенно	Очень существенно**
Поверх- ностные воды	Существенно*	Незначитель- но	Существенно	Очень существенно	Незначительно	Существенно**
Водная толща (глубокие слои)	Нет	Незначитель- но	Незначи- тельно	Нет	Нет	Нет
Донные осадки	Нет	Очень незначительно	Очень незначитель- но	Существенно	Нет	Нет

* Зависит от свойств видов-обрастателей, закрывающих поверхность частицы от УФ-излучения.
** Предположительно (нет исследований).

ный в поверхностных водах, имеет гораздо меньше трещин на своей нижней, обросшей поверхности, чем на верхней, находящейся под прямым солнечным излучением [Ter Halle et al., 2017a].

Наряду с УФ-излучением, одним из самых существенных абиотических факторов старения пластика считается наличие кислорода [Andrady, 1998; Gewert et al., 2015].

До настоящего времени остаётся слабо изученным процесс механической фрагментации пластика в прибойной зоне моря, особенно интенсивной в периоды штормов. Помимо прямого механического перемалывания крупного пластикового муcopa [Debrot et al., 1999; Convey et al., 2002; Eriksson, Burton, 2003; Thiel et al., 2013; McWilliams et al., 2017], механические нагрузки разрывают молекулярные цепи, что в присутствии кислорода приводит к росту пластичности материала (так называемая химико-механическая деградация [Singh, Sharma, 2008]). Механическая фрагментация заметно ускоряется, если материал уже имеет следы старения из-за действия других разрушающих факторов.

Пока нет исследований влияния циклов замерзания/таяния на свойства пластиков в окружающей среде, хотя этот механизм приводит к измельчению самых прочных природных материалов, а температура хрупкости при замерзании для многих пластиков находится в диапазоне естественных для природы величин (см. табл. 1.4.1 на с. 43). Биодеградация и гидролиз также наблюдаются в океане [Zettler et al., 2013], но они в условиях окружающей среды протекают слишком медленно, чтобы привести к хоть сколько-нибудь значительным уровням разрушения обычных пластиков [Andrady, 1998; Andrady, 2011]. На этом основании они не приведены в таблице 3.1.1.

Сравнение **различных зон** морской среды (табл. 3.1.1) показывает, что в водной толще и донных отложениях бо́льшая часть факторов, разрушающих пластик, отсутствует либо незначительна. Поэтому скорость старения материала пластика в водной толще и осадках минимальна [Gregory, Andrady, 2003; Barnes, Milner, 2005; Arthur et al., 2008; Corcoran et al., 2009; Ryan et al., 2009; Andrady, 2011; Muthukumar et al., 2011; Anderson et al., 2016]. Согласно [Andrady, 2017], вне фотической зоны не известно ни одного механизма полной деградации (минерализации) пластика, что очевидно предполагает его накопление в придонных слоях и осадках.

Поскольку как источники пластика для Мирового океана, так и самые разрушительные для пластика факторы – действие УФ-излучения и механическая фрагментация в прибойной зоне – сосредоточены у берегов, вероятно, что и бо́льшая часть вторичного МП рождается именно в этой зоне, и только потом поступает в океан. Отсюда однозначно следует, что, кроме предотвращения прямого попадания пластика в окружающую среду, значимым шагом в контроле над этим загрязнением является очистка пляжей от накапливающегося мусора.

Основные **проявления процесса старения** материала пластика в окружающей среде – это изменение его физико-механических свойств и химических характеристик, включая кристалличность, состав функциональных групп на поверхности пластика, гидрофобность, топографию поверхности, молекулярную массу и т.п. [Fotopoulou, Karapanagioti, 2015; Rogers et al., 2020].

Окислительная деградация материала пластика при выветривании и фотоокислении вызывает изменения механических свойств, в том числе облегчает образование трещин и фрагментацию. Тер Халле с соавторами [Ter Halle et al., 2017b], сравнивая новые пластиковые объекты и собранные в океане фрагменты мезо- (5–20 мм) и микроразмера (0.3–5 мм), обнаружили прогрессирующую по мере уменьшения размера частиц окислительную деградацию материала полимеров с явными изменениями кристалличности и молярной массы.

Фотоокисление обычно вызывает изменения в цвете пластика с постепенным сдвигом в сторону более светлых тонов (обесцвечивание, отбеливание), при этом накопление продуктов разложения в пластиковой матрице в результате окисления обычно придаёт жёлтые или янтарные цвета (пожелтение и дубление, соответственно). Известно, что многие пластики (например, PE, PP, PS, PET, PCL, PVC) в результате окисления приобретают жёлтые/жёлто-оранжевые оттенки [Andrady, 2017]. Старение пластика при длительной экспозиции на солнце предполагает постепенную трансформацию цвета от белого к жёлтому и коричневатому цвету. Это хорошо согласуется с наблюдаемыми пиками количества жёлтых и коричневых фрагментов пластика в океане [Marti et al., 2020], а также с наличием взаимосвязи между расстоянием до земли, размером и цветом фрагментов морского пластика. По-видимому, изменение цвета из-за фотоокисления может быть использовано как качественный показатель возраста образцов морского пластика, особенно в сочетании с их размером [Marti et al., 2020]. Белый, жёлтый и коричневый цвета или их комбинация априори являются наиболее подходящими для получения информации о старении и возрасте частиц пластика в океане.

Процесс старения пластиковых объектов и частиц МП в окружающей среде приводит к их частичной или полной фрагментации – потере механической целостности и распаду на более мелкие частицы. В зависимости от свойств полимеров и условий морской среды, в которых они подвергались старению, пластики охрупчивается и разрушаются с разной скоростью [Gregory, Andrady, 2003; Andrady, 2011; UNEP 2015], образуя частицы вторичного МП с разными характеристиками. При старении материала пластика под действием, например, УФ-излучения (рис. 3.1.1) образуются фрагменты относительно маленьких размеров (100-200 мкм в [Andrady, 2017], 30 нм - 60 мкм в [Lambert, Wagner, 2016], менее 50 мкм для EPS в [Eo et al., 2018]), а также частицы с небольшой молекулярной массой, доступные для разложения бактериями/микроорганизмами [Andrady, 2011; Gewert et al., 2018; Rogers et al., 2020]. При этом механическая фрагментация пластиковых объектов в прибойной зоне моря приводит к появлению заметно более крупных фрагментов и частиц МП самых разных размеров [Efimova et al., 2018; Chubarenko et al., 2020а], которые наблюдаются в большом количестве невооружённым глазом на пляжах (см. главу 9, рис. 9.1.1 на с. 156) и на поверхности океана [Cózar et al., 2014]. В главе 9 подробно описаны результаты двух серий лабораторных экспериментов, имитирующих разрушение типичных видов пластика в прибойной зоне моря.

Таким образом, пластик в окружающей среде подвергается воздействию многих разрушающих факторов и, по-видимому, их сочетание существенно усиливает их действие. Тем не менее подавляющее большинство видов пластика чрезвычайно



Рис. 3.1.1. Фрагментация пластиковой частицы путём поверхностной абразии из-за воздействия УФ-излучения

долговечны и не являются биоразлагаемыми. Это означает, что большинство производимых сегодня полимеров будут присутствовать в окружающей среде, вероятнее всего, веками, если не тысячелетиями [Andrady, 1994]. Поскольку вне фотической зоны не известно ни одного механизма минерализации пластика [Andrady, 2017], пока не представляется возможным хоть сколько-нибудь точно определить, как долго он будет присутствовать в морской среде.

§ 3.2. Биообрастание

Большое влияние на изменение физических и геометрических свойств, перенос и накопление частиц МП в морской среде имеют процессы их взаимодействия с морскими организмами, органическими и неорганическими частицами, а именно биообрастание (*biofouling*) и агрегация. В результате образуются либо видоизменённые, «обросшие» частицы МП, либо агрегаты, имеющие характеристики, очевидно отличные от таковых у исходных частиц МП.

Поверхность пластиковых частиц, как любая твёрдая поверхность в природной среде, является субстратом для колонизации и обрастания живыми организмами [Abarzua, Jakubowski, 1995; Galloway et al., 2017; Jacquin et al., 2019]. О наличии биоплёнки на пластиковых гранулах впервые сообщили в 1972 г. Карпентер и Смит [Carpenter, Smith, 1972]. Современные исследования демонстрируют присутствие на поверхности частиц МП разнообразного микробного сообщества (см. также главу 1, параграф 1.3), водорослей и беспозвоночных (например, [Zettler et al., 2013; Reisser et al., 2014]). Процессы биологического обрастания твёрдого субстрата активно изучаются с точки зрения его влияния на технические характеристики и эксплуатацию оборудования, материалов, конструкций и судов, имеющих непосредственный контакт с естественной водной средой [Раилкин, 1998; Fitridge et al., 2012]. Средняя толщина возможной биоплёнки на твёрдых поверхностях в морской среде может варьировать от 1 до 500 мкм [Salta et al., 2013; Van Melkebeke et al., 2020].

Общие представления о временных характеристиках и определяющих факторах процесса биообрастания могут быть напрямую применены и к пластиковому мусору в океане. Хорошо известна последовательность стадий биообрастания на твёрдом субстрате [Орлова, Родионов, 2020]: (1) абсолютно свободная от присутствия органических молекул и живых организмов поверхность (фактически не существующая в природе); (2) формирование макромолекулярного слоя за счёт присутствия в воде молекул белков, жиров, полисахаридов (секунды, минуты); образование (3) бактериальной и (4) бактериально-водорослевой плёнки (часы, дни); (5) колонизация поверхности, покрытой биоплёнкой, макроорганизмами, беспозвоночными (дни и недели); (6) колонизация макроводорослями (месяцы и годы). Последние две стадии скорее всего не будут наблюдаться для частиц МП в силу их небольшого размера, но могут быть характерны для крупных объектов пластикового мусора. В частности, на поверхности пластика были задокументированы такие организмы, как диатомовые водоросли, кокколитофориды, мшанки, усоногие, динофлагелляты, изоподы, а также цианобактерии, гетеротрофные бактерии и грибы [Carpenter, Smith, 1972; Reisser et al., 2014]. Первые же 4 стадии действительно наблюдаются при обрастании частиц МП и активно изучаются в настоящий момент. Описано формирование первичного макромолекулярного слоя на поверхности частиц МП [Rummel et al., 2017], после которого наблюдается образование более сложной биоплёнки, включающей микробные экссудаты, органические макромолекулы и питательные вещества из окружающей морской воды [Dang, Lovell, 2015; Mincer et al., 2016]. Большое количество работ посвящено изучению формирования начальных сообществ бактерий на поверхности пластика [Zettler et al., 2013; Oberbeckmann et al., 2014; Oberbeckmann, Labrenz, 2020; Rogers et al., 2020].

Формирование биоплёнки и видовой состав сообществ обрастателей, заселяющих пластиковые поверхности, будет зависеть от вида полимера и его свойств, таких как шероховатость поверхности и её топография, поверхностная свободная энергия, поверхностный заряд, гидрофобность поверхности [Oberbeckmann et al., 2016; Rummel et al., 2017; Oberbeckmann, Labrenz, 2020]. Удельное влияние этих факторов по-разному оценивается в экспериментальных работах разных авторов [Rummel et al., 2017].

Большую роль в определении видового состава обрастателей играют факторы окружающей среды: местоположение, температура и прозрачность воды, наличие питательных веществ и солнечного света в воде, турбулентность окружающей водной среды [Fazey, Ryan, 2016; Oberbeckmann et al., 2017; Pinto et al., 2019; Xu et al., 2019]. При этом подчеркивается, что состав сообществ обрастателей (в особенности бактерий) отличается от такового у сообществ на естественных субстратах и присутствующих в окружающей водной среде [Jacquin et al., 2019]. Скорость биообрастания, а также изменение плавучести частицы в результате образования биоплёнки и крепления более крупных организмов (водорослей и беспозвоночных) сильно зависит от отношения поверхности частицы к ее объёму, а следовательно, от формы и размера частицы [Chubarenko et al., 2016; Fazey, Ryan, 2016; Kooi et al., 2017].

Биоплёнка на поверхности частиц МП может влиять на их проникновение и перенос в пищевых цепях [Rogers et al., 2020] за счёт: (1) перемещения частиц МП в толще воды и их накопления в определённых средах обитания, например, в морских отложениях [Woodall et al., 2014]; (2) агрегации обросших частиц МП с сопутствующим изменением размерного распределения частиц [Zhao et al., 2017] и увеличением доступности МП в составе агрегатов для более широкого круга потребителей; (3) улучшения пищевых качеств и привлекательности обросших частиц для потребления морскими организмами; (4) физико-химических модификаций поверхности, которые увеличивают вероятность поглощения обросшей частицы МП через проглатывание, прилипание к мягким тканям животных или растений [Gutow et al., 2016; Goss et al., 2018]. Все это приводит к увеличению уровней воздействия полимеров и продуктов их разрушения на биоту.

Биообрастание влияет на время пребывания частиц МП в фотической зоне и их вертикальный перенос за счёт изменения плавучести. В качестве иллюстрации результата обрастания в примере на рисунке 3.2.1 показаны два похожих небольших поплавка из вспененного пластика, вырезанных из найденной в море рыболовной сети: один плавает, а другой, на котором развилась колония усоногих раков рода *Balanus*, тонет. Более подробно этот вопрос будет обсуждаться далее: в главе 4 (параграф 4.2) рассматривается простая аналитическая модель биообрастания и изменения плавучести частиц; в главе 7 (параграф 7.4.1) представлены количественные оценки влияния биообрастания на скорость оседания частиц МП, полученные в ходе лабораторных экспериментов.



Рис. 3.2.1 (цветная версия см. рис. 3.2.1ВК). Пенопластовые поплавки рыболовной сети, обнаруженной в море: поплавок на дне колонизирован рачками рода *Balanus (фото A.B. Багаева)*

Рисунок адаптирован из [Chubarenko et al., 2018b] с разрешения Elsevier, Copyright © 2018

§ 3.3. Агрегация

Воды Мирового океана содержат сложную «смесь» из неорганических и органических молекул, а также неорганических (глина, алеврит, песок, уголь, твёрдые объекты антропогенного происхождения и т.д.) и органических (фито- и зоопланктон, бактерии, фекальные пеллеты, остатки мёртвых организмов или клеток и т.д.) частиц, в которые с недавнего времени добавился новый компонент – частицы МП. Все эти ингредиенты существуют в морской среде не сами по себе, а находятся в постоянном взаимодействии друг с другом [Alldredge, Silver, 1988], что в итоге является определяющим фактором в вертикальном переносе как органического, так и неорганического вещества [Wells, Shanks, 1987; Lisitzin, 2004; Лукашин и др., 2014]. То же должно выполняться в отношении МП, особенно с учётом того, что количество частиц естественного происхождения в единице объема океана зачастую на порядки превышает количество МП [Kvale et al., 2020].

Важным аспектом комплексного взаимодействия частиц является его роль в глобальном круговороте углерода и биогенов в Мировом океане и в оседании тонкого терригенного вещества. Образование различных агрегатов путем слипания непосредственно в водной толще, а также связывание биогенных и минеральных частиц в виде фекальных пеллет и других продуктов метаболизма живых организмов, изменяет вертикальный перенос исходных компонентов, определяя биогеохимические циклы, глобальные потоки веществ и жизнедеятельность морских экосистем, напрямую зависящих от поступления органического вещества из верхних слоёв [Лисицын, 2001; Остроумов, 2011; Graf, 1989; Soetaert et al., 2000; Burd, Jackson, 2009; Turner, 2015]. Как эти естественные процессы меняются в присутствии нового загрязнителя и какие концентрации МП в толще воды будут их заметно изменять – вопросы, вызывающие сегодня большой интерес [Сорроск et al., 2019; Kvale et al., 2020].

Агрегация в широком смысле подразумевает формирование конгломерата из компонентов одинаковой (гомоагрегация) или различной (гетероагрегация) природы в ходе повторных столкновений и присоединения более мелких частиц [Jackson, Burd, 1998]. Термин флоккуляция (также встречается флокуляция) имеет различное прочтение у разных авторов, объединяет их привязанность к эстуарным процессам на границе река-море: флоккуляция обозначает переход во взвесь коллоидных частиц гуминовых кислот [Ерёмина, Шипунова, 2019]. Она подразумевает преобразование органических и неорганических растворенных и коллоидных веществ во взвешенные аморфные частицы при увеличении ионной силы и рН воды и является одним из наиболее важных физико-химических процессов в эстуариях [Гордеев, 2012]. Термин используется также при описании процесса формирования агрегатов мелкодисперсными взвешенными неорганическими частицами при участии растворённого органического вещества [Лазарева и др., 2017; Eisma, 1986]. Здесь мы будем использовать термин в его последнем значении. Свойства агрегатов всегда отличны от свойств исходных компонентов. Объединяя мелкие, медленно оседающие частицы в более крупные, быстро оседающие конгломераты, агрегация ускоряет экспорт частиц из поверхностных вод и водной толщи в донные отложения.

Морским снегом называют практически повсеместно встречающиеся в Мировом океане агрегаты различных частиц – клеток фитопланктона, бактерий, крупных органических молекул, неорганической взвеси, – склеенных вместе в трёхмерный фрактальный объект размером от сотен микрометров до нескольких миллиметров и сантиметров в некоторых случаях [Kiørboe, 2001; Alldredge, Silver, 1988; Turner, 2002; Silver, 2015]. Отдельные частицы морского снега хрупки и легко разрушаются при отборе проб, они характеризуются своей собственной микросредой, в которой происходят уникальные биологические, химические и физические процессы [Silver, 2015].

Важная часть органического вещества в океане – это морские гели, представляющие собой трёхмерные сети биополимеров, которые благодаря своей липкости могут легко адсорбироваться другими частицами и, таким образом, играть важную роль в агрегации частиц и образовании морского снега [Radić et al., 2018]. Многие водоросли и бактерии выделяют полисахариды, которые могут коагулировать в условиях наличия турбулентности с образованием липких частиц, называемых прозрачными частицами экзополимеров или экзополисахаридами (ЭПС, в английской терминологии Transparent Exopolymer Particles, TEP) [Alldredge et al., 1993; Passow et al., 2002; Engel et al., 2004; Шнюкова и Золотарева, 2017]. Частицы ЭПС достаточно распространены в водной толще, их количества сопоставимы с количеством клеток фитопланктона (10²–10⁷ частиц/л) и увеличиваются во время цветений [Turner, 2015]. Они также могут быстро заселяться бактериями, которые за счёт высвобождения внеклеточных полимеров увеличивают удельную плотность и скорость оседания ЭПС [Herndl, Reinthaler, 2013]. При достаточной липкости столкновение между взвешенными частицами и ЭПС приводит к агрегации материала. В то время как некоторые крупные микроводоросли могут оседать как одиночные клетки, в большинстве случаев основным путём вертикального переноса клеток фитопланктона, детрита и, вероятно, частиц МП являются такие агрегаты [Thornton et al., 2002; Turner, 2002; Van Cauwenberghe et al., 2013b; Long et al., 2015].

Взаимодействие между частицами МП, организмами, органическими и неорганическими частицами в морской среде крайне сложное и зависит от большого количества факторов абиотической и биотической природы. Понимание того, как именно частицы МП участвуют в биохимической системе океана, одинаково важно как по экологическим причинам (например, ввиду возможного влияния на круговорот углерода), так и с точки зрения описания переноса и накопления самого МП в морской среде. На сегодняшний день эти вопросы уже затронуты в некоторых исследованиях.

Андерсен с соавторами [Andersen et al., 2021] продемонстрировали флоккуляцию волокнистых частиц МП (63–125 мкм) с мелкозернистыми естественными отложениями (< 20 мкм), при этом частицы брались в концентрациях, соответствующих наблюдаемым в природе. Эксперименты показали обширную флоккуляцию уже после двух часов инкубации. Наблюдаемое взаимодействие частиц МП размером более 63 мкм (т.е. больше размеров частиц естественной взвеси, обычно участвующих в формировании хлопьев) указывает на то, что с точки зрения динамики флоккуляции они могут являться аналогами естественных взвешенных частиц меньшего размера. Предполагается наличие увеличенного вертикального потока МП в устьевых зонах,

где велики концентрации взвешенного вещества и больше вероятность образования быстро оседающих агрегатов. Этот процесс может привести к увеличению антропогенной нагрузки на бентосные экосистемы в таких районах.

В работе [Li et al., 2018] рассматривалась гомоагрегация пластиковых микросфер (полистирол, 12 мкм) в растворах с различным химическим составом (pH, электролиты и гуминовые кислоты). Предположено, что частицы МП вряд ли слипаются между собой в пресноводной среде (например, в озерах и реках); однако могут агрегировать в солоноватой и морской среде (например, в эстуариях) [Li et al., 2018]. Экспериментально изучено взаимодействие между частицами нано- (~100 нм) и микропластика (~1 мм) и частицами неорганической взвеси (~10 и 125 мкм) в растворах соли (NaCl) и гуминовой кислоты [Li et al., 2019]. Гетероагрегация нанопластика и частиц взвеси крупной фракции приводила к значительному оседанию полимерных частиц из раствора, при этом взаимодействие более крупных пластиковых частиц со взвесью не вносила существенных изменений в их вертикальный транспорт. Бесселинг с соавторами [Besseling et al., 2017] экспериментально показали, что частицы полистирола размером 70 нм и 1050 нм подвергаются гетероагрегации с частицами глины, возникающий в результате избыток массы на поверхности частиц МП приводит к их ускоренному оседанию.

Показано влияние присутствия частиц МП в среде на образование ЭПС бактериальными сообществами, что, как было сказано ранее, имеет большое значение в процессах агрегации. В экспериментах с использованием олиготрофных мезокосм наличие микрогранул полистирола, выполняющих роль балластного субстрата, приводило к увеличению метаболизма и взаимодействия как автотрофных, так и гетеротрофных бактерий и, в свою очередь, к усиленному производству гелеобразных органических веществ [Galgani et al., 2019]. В лабораторных условиях изучена агрега-

ция частиц МП, микроводорослей и выделяемых ими ЭПС [Cunha et al., 2019]. Процесс зависел и от свойств экспериментальных частиц МП и от видоспецифичных особенностей разных микроводорослей в производстве частиц ЭПС.

Пластиковые фрагменты обнаружены в составе агрегатов морского снега в природной среде [Zhao et al., 2017]. В лабораторных условиях было продемонстрировано (рис. 3.3.1), что МП может склеиваться как с существующими частицами морского снега, так и входить в их состав при образовании агрегатов [Long et al., 2015; Michels et al., 2018; Porter et al., 2018]. Показано, что агрегация между частицами МП и фитопланктоном является видоспецифичной, зависит от окружающих условий и фазы роста участвующих во взаимодействии клеток водорослей [Long et al., 2017], а также от вида полимера [Lagarde et al., 2016]. В проведённых экспериментах [Michels et al., 2018] был выявлен большой потенциал частиц МП к



Рис. 3.3.1. Белые сферы (диаметр 0.7–0.9 мм) из PS, включенные в состав агрегатов морского снега в условиях лабораторного эксперимента Рисунок адаптирован из [Michels et al., 2018]

быстрой коагуляции с биогенными частицами (включая фитопланктон, который во всех экспериментах состоял в основном из динофлагеллят рода *Ceratium* и мелких диатомовых водорослей) в лабораторных экспериментах. Биогенные частицы и МП эффективно образовывали хорошо выраженные агрегаты в течение нескольких дней. Агрегация значительно ускорялась при образовании микробной биоплёнки на поверхности пластика. При этом показано, что гидродинамические характеристики образовавшихся агрегатов явно отличались от таковых у входящих в них компонентов [Michels et al., 2018]. Результаты лабораторных экспериментов по изучению влияния процессов агрегации на результирующие скорости вертикального переноса МП также приведены в главе 7 (параграф 7.4.1).

Такие взаимодействия могут играть важную роль в переносе МП, особенно в областях, где различные частицы присутствуют в высоких концентрациях, например в прибрежных зонах, эстуариях и районах с высокой первичной продукцией. Примером гетероагрегации в естественной среде, которая имела важные последствия для судьбы всех компонентов, является взаимодействие между каплями нефти, частицами неорганической взвеси и морским снегом после аварии на нефтедобывающей платформе Deepwater Horizon в Мексиканском заливе [Passow et al., 2012; Rahsepar et al., 2017].

Зоопланктон, питающийся фитопланктоном, бактериопланктоном, детритом или более мелкими представителями зоопланктона, производит фекальные пеллеты, которые могут быть большими и достаточно плотными, чтобы быстро опускаться в более глубокие слои океана. Это еще один важный механизм вертикального переноса органического и неорганического вещества [Christina, Passow, 2007; Лукашин и др., 2014]. Плавающий пластик также может перемещаться от поверхностных вод в глубокие слои вместе с оседающими фекальными гранулами. Включение пластиковых частиц в фекальные пеллеты зоопланктона было неоднократно продемонстрировано в условиях лабораторного эксперимента [Cole et al., 2016; Coppock et al., 2019; Wieczorek et al., 2019; Piarulli, Airoldi, 2020].

Являясь потенциально эффективными механизмами экспорта частиц МП с поверхности в глубокие слои океана [Woodall et al., 2014; Long et al., 2017; Porter et al., 2018], агрегация и включение в фекальные пеллеты также приводят к увеличению биологической доступности и пищевой привлекательности частиц МП за счёт того, что пластиковые частицы становятся компонентом более крупного агрегата с большим содержанием органического вещества в нём [Galloway et al., 2017; Porter et al., 2018]. С другой стороны, снижение скорости оседания и увеличение времени падения агрегатов и фекальных пеллет на дно при включении в них пластиковых частиц низкой плотности может привести к увеличению возможности фрагментации и поедания агрегатов, смещению некоторых этапов круговорота питательных веществ к более поверхностным горизонтам, усилению влияния адвекции на перенос агрегатов – то есть иметь влияние на биогеохимический цикл углерода в морской среде [Сорроск et al., 2019].

§ 3.4. Интегральная плотность частиц МП в окружающей среде

Подытоживая вышесказанное, ещё раз отметим: предположения о том, что биообрастание, агрегация с органическими и неорганическими частицами и дальнейшее оседание частиц МП в форме агрегатов является потенциальным механизмом экспорта МП из поверхностных вод, начали находить подтверждение в лабораторных экспериментах и результатах численного моделирования [Long et al., 2017; Porter et al., 2018; Kvale et al., 2020]. Они были выдвинуты на основе обнаружения лёгких частиц пластика в донных отложениях, несоответствия балансовых оценок количества выбрасываемых пластиковых отходов тем, что обнаруживаются на поверхности океана, а также на базе накопленных знаний о принципах взаимодействия и оседания взвешенного вещества в водах Мирового океана [Van Cauwenberghe et al., 2013; Eriksen et al., 2014; Woodall et al., 2014; Jambeck et al., 2015; Graca et al., 2017; Kooi et al., 2017 и др.].

Свойства частиц, содержащих синтетический полимер, таким образом, могут значительно изменяться со временем его «жизни» в окружающей среде (табл. 3.4.1). Биообрастание и агрегация, как правило, приводят к образованию частиц и агрегатов с плотностью большей, чем у исходной частицы МП [Harrison et al., 2011; Hidalgo-Ruz et al., 2012; Michels et al., 2018; Porter et al. 2018; Coppock et al., 2019; Wieczorek et al., 2019; Piarulli, Airoldi, 2020]. Процессы старения материала также могут приводить к изменению плотности пластиковых частиц [Song et al., 2017]. И предполагается, что пластики, подвергшиеся процессам старения, быстрее обрастают и имеют больший потенциал ко взаимодействию с другими частицами благодаря изменению свойств их поверхности [Rummel et al., 2017; Liu et al., 2020].

Перенос частиц в морской среде, их местоположение в водной толще по вертикали и, как следствие, подверженность горизонтальному переносу существующими на этой глубине течениями, будет определяться их плотностью/плавучестью. При этом, взяв случайную частицу МП из морской среды, ввиду различных технических и методологических сложностей мы далеко не всегда можем в точности сказать, на каком этапе своего пребывания в окружающей среде она находится: это может быть только что попавшая в море пеллета; частица, обросшая тонкой биоплёнкой бактерий или уже более значительным слоем водорослей; это частица, лежавшая на пляже несколько лет и подвергавшаяся длительному воздействию УФ, или частица в составе агрегата морского снега. В этом случае можно говорить об интегральных свойствах «частиц МП», в особенности об интегральной плотности/плавучести, подразумевая под этим свойства того объекта, который образуется из или с участием исходной частицы МП, за которой мы умозрительно наблюдаем, под действием факторов окружающей среды и в ходе её взаимодействия с другими частицами. Таким образом, даже такое фундаментальное свойство, как удельная плотность материала, из которого была изготовлена частица, по-видимому, играет роль только исходного эталонного значения, в то время как для задач общего переноса и накопления МП важен процесс изменения во времени именно интегральной плотности частиц, содержащих МП. Поэтому для целей численного моделирования переноса такого неоднородного и изменчивого типа частиц в океане или прибрежной зоне практическую ценность может иметь использование диапазонов

Таблица 3.4.1

Некоторые характеристики процессов, приводящих к изменению геометрических и физических свойств пластика и микропластика в окружающей среде

Процесс	Что изменяется в ходе процес- ca?	Что определяет кинетику процес- ca?	Временные масштабы	Источник
Механиче- ская деграда- ция	Форма и размер объекта	Материал объекта, тип подстилающего грунта, энергетиче- ские условия в при- бойной зоне	дни	[Efimova et al., 2018]
Химическая деградация	Поверхностные характеристи- ки. Предполо- жительно, все основные физи- ческие и геоме- трические свой- ства объекта	Отношение S _{пов} /V и материал исходного объекта, внешние условия среды*	2–6 месяцев	[Song et al., 2017]
Биообраста- ние	Интегральная плотность объ- екта	Отношение S _{пов} /V и размер исходного объекта, внешние условия среды	3-10 недель	[Lobelle, Cunliffe, 2011; Fazey, Ryan, 2016]
Агрегация с неорганиче- ской взвесью	Интегральная плотность объ- екта	Характер поверх- ности, размер и отношение S _{пов} /V исходного объекта	Часы–дни (экс- перименталь- но исследовано только для ча- стиц ≤ 1мкм)	[Besseling et al., 2017]
Включение в состав мор- ского снега	Интегральная плотность объ- екта	Внешние условия среды, характер по- верхности Предположительно, размер и отноше- ние S _{пов} /V исходно- го объекта	Часы–дни	[Michels et al., 2018]

* S_{пок}/V – отношение площади поверхности к объёму частицы.

и распределений плотности, размера, формы [Kooi, Koelmans, 2019; Isachenko, 2020], а также скоростей изменения свойств частиц в конкретной среде. Это предполагает разработку и применение вероятностных моделей наряду с широко используемыми в настоящее время детерминистическими (такими как модели с лагранжевыми частицами [Maximenko et al., 2012; Bagaev et al., 2017; Hardesty et al., 2017; и др.]). Вероятностные модели используются, например, при расчёте переноса отложений: они учитывают статистику размера зерна (среднее значение, сортировка и асимметрия) для прогнозирования переноса отложений различных фракций [Li et al., 2004; McLaren et al., 2007].

Слеп физик без математики.

М.В. Ломоносов

Часть II

Упрощённые теоретические модели описания свойств частиц микропластика

Глава 4

ПРОСТЫЕ БАЛАНСОВЫЕ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОТДЕЛЬНОЙ ЧАСТИЦЫ

Общее движение частицы микропластика в морской среде обусловлено физическими силами: силой тяжести, силой плавучести Архимеда, силой сопротивления, которые зависят от характеристик частицы, наиболее важные из которых – размер, форма и плотность. Микропластик низкой плотности обладает положительной плавучестью и, следовательно, может проводить долгое время на поверхности моря, где переносится на большие расстояния и обнаруживается в местах, удалённых от источников загрязнения (см., [Gregory, 1977, 1978, 1983]).

Следуя статье [Chubarenko et al., 2016], в данной главе приводится описание трёх аналитических моделей отдельной частицы МП. Сначала рассмотрена парусность плавающей сферической частицы пенополистирола и оценена соответствующая скорость и время её движения в масштабе Балтийского моря. Разрастание микро- и макроорганизмов вызывает увеличение удельной плотности и таким образом способствует потере плавучести и опусканию микропластика [Holmström, 1975; Harrison et al., 2011; Hidalgo-Ruz et al., 2012]. Во втором параграфе предлагаются простые аналитические формулы для оценки этих процессов. В завершении приведен расчет диапазона терминальных скоростей оседания частиц МП разных размеров и плотностей.

§ 4.1. Парусность, горизонтальный перенос ветром

Исходные посылки

Как показывают наблюдения, лёгкие шарики вспененного полистирола (EPS) имеют большую парусность и очень быстро переносятся по поверхности воды под действием малейшего ветра. Проведём количественные оценки для простейшего случая, когда частица поступательно движется по поверхности под действием только сил давления ветра и сопротивления воды.

Рассмотрим сферические частицы, плавающие на поверхности воды (рис. 4.1.1). Частицу МП толкает ветер, действующий на её надводную часть, поэтому она движется относительно воды и на неё действует сила сопротивления, приложенная к нижней (подводной) части. Будем считать движение поступательным, не учитывая влияние сил вязкости. В этом случае сила давления ветра уравновешивается силой сопротивления воды (рис. 4.1.1). Этот баланс, как правило, достигается в относительно короткие сроки [Anderson et al., 1998; Isobe et al., 2011].



Рис. 4.1.1. Модель ветрового дрейфа сферической частицы МП на поверхности невязкой жидкости,

где \vec{V}_{wind} – скорость ветра; \vec{V}_{drift} – скорость дрейфа частицы; S_{above} и S_{below} – площади сечения сухой и смоченной части; *R* – радиус частицы; ρ₀ – плотность частицы; ρ_{air} – плотность воздуха; ρ_{water} – плотность воды; *h* – высота погружённого в воду сегмента шара; \vec{u} – скорость течения Рисунок адаптирован из [Chubarenko et al., 2016] с разрешения Elsevier, Copyright © 2016

Решения уравнений модели

В выбранной постановке задачи модель переноса сферических частиц по поверхности представляет собой систему трёх уравнений. Баланс сил давления ветра и сопротивления воды обеспечит равенство:

$$\left(\frac{V_{\rm drift}-u}{V_{\rm w}-V_{\rm drift}}\right)^2 = \frac{\rho_{\rm air}}{\rho_{\rm water}} \frac{S_{\rm above}}{S_{\rm below}}.$$
(4.1.1)

С другой стороны из баланса силы тяжести и силы Архимеда, действующих в вертикальном направлении, получаем равенство:

$$\left(\frac{h}{R}\right)^2 \left(3 - \frac{h}{R}\right) = 4 \frac{\rho_0}{\rho_{\text{water}}}.$$
(4.1.2)

Наконец, на основе геометрических соображений имеем отношение площадей поперечных сечейний надводной и погружённой частей сферы:

$$\frac{S_{\text{abowe}}}{S_{\text{below}}} = \frac{2\pi}{(\alpha - \sin\alpha)} - 1, \qquad (4.1.3)$$

где $\alpha = 2 \arccos\left(1 - \frac{h}{R}\right)$. Графические решения уравнений (4.1.2) и (4.1.3) при $\frac{h}{R} \in (0,2)$ и $\frac{\rho_0}{\rho_{water}} \in (0,1)$ показаны на рисунках 4.1.2 и 4.1.3.



Рис. 4.1.2. Графическое решение уравнения (4.1.2) Рисунок адаптирован из [Chubarenko et al., 2016] с разрешения Elsevier, Copyright © 2016



Рис. 4.1.3. Графическое решение уравнения (4.1.3) Рисунок адаптирован из [Chubarenko et al., 2016] с разрешения Elsevier, Copyright © 2016

Выводы

Для проведения оценок предположим, что ветер дует по направлению течения, и в том же направлении дрейфуют частицы. Принимая типичные условия и масштабы: $\rho_{air} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$, $\rho_{water} = 1.007 \text{ г/см}^3$, $V_{wind} = 10 \text{ м/c}$, u = 3%, $V_{wind} = 0.3 \text{ м/c}$ [Oceanography Course Team, 1989] и получая $S_{above}/S_{below} \approx 11.4$ по рисунку 4.1.3 для частиц вспененного полистирола ($\rho_0 \approx 0.05 \text{ г/см}^3$), с использованием соотношения (4.1.1) получаем значение скорости дрейфа $V_{drift} \approx 1.2 \text{ м/c}$. Это в четыре раза больше скорости течения воды. Для частицы полиэтилена ($\rho_0 \approx 0.95 \text{ г/см}^3$) скорость дрейфа составляет примерно 0.4 м/с, или на 30% больше, чем скорость течения. Заметим, что эта скорость не зависит от размера частицы (R), поскольку отношение S_{above}/S_{below} одинаково для любой сферической частицы заданной плотности ρ_0 .

Данные оценки для идеализированных внешних условий показывают максимальные значения скорости дрейфа частиц EPS, поскольку не учитываются эффекты вязкости воды, которые могут быть весьма значительными, особенно для таких небольших частиц. С другой стороны, если частица не только поступательно движется, но и катится по поверхности (что весьма вероятно в случае пенополистирола), то сила сопротивления, действующая на её подводную часть, становится меньше, что, возможно, компенсирует эффект вовлечения за поверхностью частицы дополнительной массы воды. Воздействие поверхностных волн от малых до умеренных (без обрушения) не может кардинально изменить качение, так как длина волны намного больше размера частиц. Движение плавающих частиц в поле обрушающихся волн определенно намного сложнее. Однако и в этом случае случае есть основания предполагать, что частицы вспененного МП будут двигаться быстрее воды: при наличии стоксова волнового дрейфа именно поверхностный слой воды движется быстрее и в случае обрушении волны пена всегда летит впереди гребня, – что и наблюдается в реальных условиях открытого моря. В масштабе Балтийского моря (для рассматриваемых идеализированных условий) частице EPS потребуется около 2–3 дней, чтобы пересечь Балтийское море от одного берега до другого (около 250 км) при довольно умеренном ветре (10 м/с) постоянного направления. Для сравнения: наблюдаемая средняя скорость подводных дрифтеров (на глубине 12–18 м) в собственно Балтийском море составляет всего около 3–4 см/с; они проходят около 30 км за 10 дней [Kjellsson, Döös, 2012; Soomere et al., 2014]. Скорость дрейфа пятен нефтепродуктов по водной поверхности обычно оценивается как сумма скорости течения и 3% скорости ветра (см., например: модель [Seatrack Web, URL: https://web.archive.org/web/20161124132108/ https://stw-helcom.smhi.se/]). Таким образом, плавучие (а в особенности – способные катиться) лёгкие частицы МП могут распространяться быстрее всех известных загрязнителей морских акваторий. Это хорошо согласуется с результатами натурных наблюдений: частицы МП с положительной плавучестью широко рассредоточены по Мировму океану [Hidalgo-Ruz et al., 2012], легко переносятся на большие расстояния [Gregory, 1977, 1978], выбрасываются на побережье [Thompson et al., 2009; Andrady, 2011; Engler, 2012] и накапливаются на береговой линии [Ryan et al., 2009] даже на самых удалённых от прямого антропогенного воздействия пляжах.

§ 4.2. Биообрастание частиц разной формы

Исходные посылки

В условиях морской среды поверхность частиц МП быстро заселяется живыми организмами, поэтому площадь поверхности определяет массу добавленного биоматериала. При этом частицы МП одинаковой массы могут иметь разную площадь поверхности, в результате чего скорость нарастания биомассы на компактных частицах будет меньше, чем на частицах с бо́льшей площадью поверхности. Оценим некоторые характеристики процесса обрастания частиц разных форм на простых геометрических фигурах.

Формы частиц МП принципиально можно подразделить на три типа: трёхмерные (фрагменты, пеллеты), плоские (плёнки, хлопья), вытянутые (лески, нити, волокна). Будем описывать частицы их характерным размером и плотностью (рис. 4.2.1). Предполагается, что поверхность частиц гладкая. Пусть плотность частицы (ρ_0) меньше плотности воды (ρ_w), а плотность нарастающего биоматериала (ρ_f) – больше плотности воды. Частица МП плавает на поверхности и подвергается биообрастанию, что физически означает, что её поверхность покрывается тонкой плёнкой всё бо́льшей толщины *d*, которая имеет бо́льшую плотность $\rho_f > \rho_0$. Со временем толщина плёнки растёт, приводя к увеличению интегральной плотности ρ обрастающей частицы.



Рис. 4.2.1. Схема биообрастания на частицах МП массой *m*₀ трех различных форм,

где d – толщина плёнки биообрастания на частицах; $\rho_{\rm f}$ – плотность плёнки биообрастания; $R_{_0}$ – радиус сферической частицы; $\rho_{_0}$ – плотность пластика; h – толщина плоской частицы; l – длина волокна; r – радиус волокна; $\rho_{_{\rm w}}$ – плотность воды

Рисунок адаптирован из [Chubarenko et al., 2016] с разрешения Elsevier, Copyright © 2016

Решения уравнений модели

На основе геометрических соображений, толщина плёнки биообрастания, достаточная для того, чтобы средняя плотность обросшей и изначально плавучей частицы МП стала равна плотности окружающей воды, для частиц различных форм (d_{sphere}; $d_{\rm film}; d_{\rm fibre}$ – для сферических и плоских частиц МП и волокон соответственно) может быть выражена следующим образом [Chubarenko et al., 2016]:

$$d_{\rm sphere} = R_0 \left[\left(\frac{\rho_{\rm f} - \rho_0}{\rho_{\rm f} - \rho_{\rm w}} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right];$$
 (4.2.1)

$$d_{\rm film} = \frac{h}{2} \frac{\rho_{\rm w} - \rho_0}{\rho_{\rm f} - \rho_{\rm w}}; \tag{4.2.2}$$

$$d_{\text{fibre}} = r \left[\left(\frac{\rho_{\text{f}} - \rho_{0}}{\rho_{\text{f}} - \rho_{\text{w}}} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]. \tag{4.2.3}$$

Выводы

Увеличивающуюся толщину биоплёнки можно рассматривать как характеристику времени процесса обрастания. При одинаковой начальной массе пластика много мелких частиц имеют бо́льшую площадь поверхности, чем одна большая частица, что приводит к более быстрому накоплению избыточной массы за счет обрастания, последующему оседанию и как итог к тому, что макропластик остаётся на поверхности воды дольше, чем микропластик. Время, за которое интегральная плотность обросших частиц МП достигает значений плотности воды, для плоских частиц и волокон оказывется почти на два порядка меньше, чем для сферических частиц той же изначальной массы (рис. 4.2.1, [Chubarenko et al., 2016]). Вообще говоря, время обрастания линейно зависит от характерного масштаба длины частицы (радиуса сферы, толщины плоской частицы или радиуса волокна): чем меньше масштаб частицы, тем быстрее её интегральная плотность приближается к плотности воды. Используя информацию, представленную в [Holmström, 1975], о времени пребывания полиэтиленовых плёнок в эвфотической зоне Балтийского моря (3-4 мес.), время пребывания полиэтиленовых волокон в эвфотической зоне может быть оценено в 6-8 месяцев, а для сферических частиц и трёхмерных фрагментов пластика (если они не разрушатся до более мелких фракций) – до 10–15 лет. Это хорошо согласуется с оценками возраста пластиковых частиц на поверхности океана, полученными [Brandon, Goldstein, 2015] на основе анализа изменения химической структуры пластика, вызванного старением материала: возраст частиц РЕ оценивался больше чем в 9 мес. (для некоторых – больше 30 мес.), а для частиц РР – больше 18 мес.

§ 4.3. Оседание частицы в неподвижной жидкости

Исходные посылки

Терминальная (предельная) скорость оседания является одной из ключевых переменных при исследовании процессов переноса взвешенных веществ и наносов (см. подробнее главу 7). К настоящему времени предложено большое количество полуэмпирических формул, применимых в широком диапазоне чисел Рейнольдса – от режима Стокса до турбулентного режима (обзор и обсуждение см., например, в [Zhiyao et al., 2008]). В качестве модели для простого расчета возможного диапазона терминальных скоростей оседания частиц МП разных размеров и плотности в неподвижной жидкости в работе [Chubarenko et al., 2016] использовалась формула [Zhiyao et al., 2008]:

$$W_{\rm s} = \frac{\nu}{d} d_*^3 \left[38.1 + 0.93 d_*^{\frac{12}{7}} \right]^{\frac{1}{8}}, \tag{4.3.1}$$

где d_* – безразмерный диаметр частицы, определяемый через реальный диаметр частицы D как:

$$d_* = \left(\frac{(\rho_0 - \rho_W)/\rho_W g}{\nu^2}\right)^{\frac{1}{3}} D.$$
(4.3.2)

Анализ модели

Поведение функций $W_s(D)$ в зависимости от избыточной плотности показано на рисунке 4.3.1. Взяв частицу PS диаметром 0.5 мм (1.05 г/см³, относительная избыточная плотность в пресной воде ($\rho_0 - \rho_w$)/ $\rho_w = 0.05$) и частицу полиоксиметилена диаметром



Рис. 4.3.1. Графики терминальной скорости оседания *W*_s частиц разного диаметра (*D*) и относительной избыточной плотности (Δρ/ρ = (ρ₀ – ρ_w)/ρ_w) в диапазонах параметров, характерных для частиц МП, обнаруживаемых в морской среде

Рисунок адаптирован из [Chubarenko et al., 2016] с разрешения Elsevier, Copyright © 2016

5 мм (1.6 г/см³, ($\rho_0 - \rho_w$)/ $\rho_w = 0.6$) в качестве примеров, характеризующих диапазон возможных изменений W_s для частиц МП, получаем скорости оседания 4 мм/с и 18 см/с соответственно. Таким образом, если предположить, что идеализированные лабораторные условия могут быть применены и в турбулентной морской среде, время прохождения 5-миллиметровой частицы полиоксиметилена от поверхности до дна, скажем, Готландской впадины Балтийского моря (~ 250 м) займет менее получаса, в то время как частице из PS диаметром 0.5 мм потребуется на это около 18 ч.

Глава 5

УПРОЩЁННЫЕ МОДЕЛИ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ФОРМ, ПЛОТНОСТЕЙ И РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ МИКРОПЛАСТИКА

Применение физически ясных моделей описания движения и изменения свойств отдельной частицы при исследовании вопросов переноса и накопления частиц МП в морской среде сталкивается с принципиальной трудностью: частиц много, их свойства различны и изменяются со временем. При этом основной интерес с точки зрения загрязнения окружающей среды представляют в первую очередь интегральные закономерности, описывающие всё множество частиц морского МП одновременно (или некоторую его более-менее существенную часть). В этом контексте в публикациях часто встречаются рассуждения о «сообществе» (*community*) или «популяции» (*population*) частиц МП. Предпринимаются попытки описания свойств всей «популяции морского МП» на основе некоторых общих внешних предпосылок. В данной главе, следуя статье [Кооi, Кoelmans, 2019], представлены стохастические модели описания размеров, плотностей и форм частиц морского МП в виде непрерывных функций распределения.

§ 5.1. Модель распределения размеров частиц микропластика

Исходные посылки

На основе анализа литературы авторы статьи [Kooi, Koelmans, 2019] заключили, что распределение размеров частиц МП следует степенному закону. Поэтому в качестве модели описания размеров применялась степенная функция распределения:

$$y = bx^{-\alpha},$$

 $b = (\alpha - 1)x_{\min}^{\alpha - 1},$

где *x* – размер частицы (мкм) в её наибольшем измерении; *y* – доля частиц данного размера в процентах, *x*_{min} – минимальный размер частицы, для которого справедливо уравнение. Для получения *x*_{min} и α использовались натурные данные по содержанию частиц МП в воде и донных отложениях различных акваторий, опубликованные в 11 исследованиях.

Оценка параметров модели

По результатам аппроксимации 19 натурных распределений размеров частиц МП степенной функцией было получено среднее значение показателя $\alpha = 1.6\pm0.5$ (± стандартное отклонение). Значение коэффициента детерминации R^2 варьировалось от 0.53 до 0.97. Для микропластика предлагается использовать значение x_{\min} , равное 20 мкм, что является обычным пределом обнаружения пластиковых частиц с использованием инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье.

§ 5.2. Модель распределения форм частиц МП

Исходные посылки

Весь микропластик был подразделён на несколько категорий формы, называемых фрагментами, волокнами, плёнками, пеной и пеллетами (шариками). Каждая форма МП характеризовалась отношением длина : ширина : высота (*L* : *W* : *H*). Геометрические характеристики были нормированы относительно наибольшего размера, длины *L*, принимаемой за 1, и на основе имеющихся данных о размерах частиц морского МП были определены диапазоны относительных значений ширины и высоты и предельные значения соотношений *W* : *H* (табл. 5.2.1).

Таблица 5.2.1

Vomonomus	Длина, <i>L</i>	Шири	іна, W	Высота, Н	
формы		Нижний	Верхний	Нижний	Верхний
формы		предел	предел	предел	предел
Фрагменты	1	0.1	1	0.01	1
Пена	1	0.1	1	0.01	1
Волокна	1	0.001	0.5	0.001	0.5
Плёнки	1	0.1	1	0.001	0.1
Пеллеты	1	0.6	1	0.36	1

Нормированные значения геометрических характеристик частиц МП пяти выделенных категорий форм*

* Таблица адаптирована из приложения к статье [Kooi, Koelmans, 2019].

Для каждой категории формы были предложены симметричные треугольные распределения параметров, с верхним и нижним пределами, равными минимуму и максимуму соответственно (табл. 5.2.1). На основе полученных распределений отношения *W* и *H* были рассчитаны распределения безразмернго коэффициента формы Кори (*csf*):

$$csf = \frac{H}{\sqrt{LW}}$$

Таким образом, в работе [Kooi, Koelmans, 2019] был предложен принцип, по которому каждая категория форм частиц может быть описана распределением одного параметра (*csf*).

Оценка параметров модели

Комбинируя треугольные распределения коэффициента формы и относительную распространённость частиц МП каждой из категорий формы (на основе данных [Burns, Boxall, 2018], авторы работы [Kooi, Koelmans, 2019] сгенерировали универсальное распределение коэффициента *csf* для МП в окружающей среде (используя выборку из 10⁷ случайных чисел). Распределение имело бимодальную форму, для его описания использована функция:

$$y = f_1 \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_1^2}} e^{\frac{-(x-\mu_1)^2}{2\sigma_1^2}} + f_2 \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_2^2}} e^{\frac{-(x-\mu_2)^2}{2\sigma_2^2}},$$
 5.2.1

где f_i , μ_i и σ_i – относительный вклад, среднее значение и стандартное отклонение двух нормальных распределений соответственно. Получены следующие значения параметров для уравнения (5.2.1): $f_1 = 0.06$, $f_2 = 0.94$, $\sigma_1 = 0.03$, $\sigma_2 = 0.19$, $\mu_1 = 0.08$ и $\mu_2 = 0.44$. Тест Пирсона χ^2 показал, что функция распределения хорошо соответствует данным (p = 0.231 > 0.05). Бимодальное распределение отражает преобладание волокон и фрагментов (*csf* = 0.25–0.75), а также имеет отчетливый второй максимум при *csf* = 0.07, обусловленный в большей степени частицами из категории плёнок. Важным результатом является и непрерывный характер полученного распределения.

§ 5.3. Модель распределения плотностей частиц микропластика

Исходные посылки

Для построения модели данные о распространённости различных видов полимеров в составе МП в пробах воды и отложений были объединены с нижним и верхним пределами плотности исходных полимеров. Наиболее распространёнными видами полимеров в водной среде являются РЕ (25%), РЕТ (16.5%), РА (12%), РР (14%), РS (8.5%), РVA (6%) и РVC (2%). Нижний и верхний пределы плотности (г/см³), взятые для этих видов полимеров, составили 0.89–0.98 для РЕ; 0.96–1.45 для РЕТ; 1.02–1.16 для РА; 0.83–0.92 для РР; 1.04–1.10 для РS; 1.19–1.31 для РVA и 1.10–1.58 для РVC.

Влияние различных процессов старения, например биообрастания, ультрафиолетового разложения или механического истирания, на плотность полимера учитывалось согласно [Kaiser et al., 2017]. Так, скорость оседания частицы PS (1 мм) может увеличиться на 81% при ее обрастании, что соответствует увеличению на 81% разницы в плотности между частицей и водой при постоянном размере и режиме потока. Это процентное увеличение было применено к верхнему пределу плотности всех тонущих полимеров. Аналогичным образом на 15% был модифицирован верхний предел диапазона плотностей плавучих МП. Нижний диапазон плотности неплавучих полимеров был уменьшен до 1 г/см³ (что предположительно связано с процессами старения) на основании того факта, что частицы МП такого состава обнаруживаются в поверхностных водах.

Оценка параметров модели

Были приняты треугольные распределения плотности отдельных полимеров с верхними и нижними пределами, равным минимумам и максимумам диапазона их плотностей соответственно. С использованием выборки $n = 10^7$ случайных точек на основе треугольных распределений и относительной распространенности различных полимеров в пробах было получено непрерывное распределение плотности, которое имело вид нормального обратного распределения, определяемого функцией:

$$y = \frac{\alpha \delta K_1 \left[\alpha \sqrt{\delta^2 + (x - \mu)^2} \right]}{\pi \sqrt{\delta^2 + (x - \mu)^2}} e^{\delta \sqrt{\alpha^2 - \beta^2} + \beta (x - \mu)},$$
 5.3.1

где µ, δ, α и β – параметры распределения; K_1 – это модифицированная функция Бесселя третьего типа с порядком 1. Получены следующие значения параметров для уравнения (5.3.1): µ = 0.84, δ = 0.097, α = 75.1, β = 71.3. Тест χ^2 Пирсона показал статистически значимое соответствие смоделированного распределения данным, p = 0.234 > 0.05.

Глава 6

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЕРОЯТНОСТНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМИНАЛЬНОЙ СКОРОСТИ ОСЕДАНИЯ ЧАСТИЦ МИКРОПЛАСТИКА

§ 6.1. Постановка задачи и исходные посылки

Для изучения возможностей и результатов применения стохастического подхода к описанию динамики частиц МП в жидкости была разработана компьютерная модель и выполнены расчёты распределений их терминальной (предельной) скорости оседания и всплытия [Isachenko, 2020]. Используется простейшая форма метода Монте-Карло, известная как прямое моделирование Монте-Карло [Hammersley, Handscomb, 1964], чтобы продемонстрировать, что стохастический подход довольно хорошо воспроизводит результаты лабораторных экспериментов по терминальной скорости оседания частиц МП, а также позволяет прогнозировать распределение терминальных скоростей оседания и всплытия для выбранных распределений частиц по размерам и формам. Были взяты частицы МП размером от 0.1 до 3 мм, так как, во-первых, этот диапазон типичен для отбора проб сетями и тралами, а также для дальнейшей визуальной идентификации; во-вторых, это позволяет применять хорошо известную формулу для терминальной скорости оседания [Dietrich, 1982].

Формула для вычисления терминальной скорости частицы МП может быть представлена в виде

$$w_s = W(d, \rho, csf, \rho_0, v_0),$$
 (6.1.1)

где W – функция, описываемая формулой Дитриха [Dietrich, 1982]. Параметры частиц d, ρ , *csf* считаются переменными, а параметры среды ρ_0 и ν_0 – постоянными. В этой формуле одна из свободных переменных – плотность частицы ρ , а ρ_0 – постоянная модели, выбраемая в зависимости от рассматриваемой задачи.

Переменные *d*, *ρ*, *csf* рассматриваются как независимые случайные величины с заданными распределениями, из чего следует, что конечная скорость *w*_s также является случайной величиной со своим собственным распределением. Задача определения распределения случайной величины, которая является функцией других случайных величин, решается прямым методом Монте-Карло [Hammersley, Handscomb, 1964]. Сначала выборка из *N* значений генерируется для каждой из случайных величин *d*, *ρ* и *csf* из соответствующих распределений, а затем они используются для расчёта терминальной скорости согласно уравнению (6.1.1), см. рисунок 6.1.1.





Результат

Представить распределение терминальных скоростей в графической форме.

Рис. 6.1.1. Диаграмма потоков данных модели

Рисунок адаптирован из [Isachenko, 2020] с разрешения Elsevier, Copyright © 2020

§ 6.2. Учёт распределений частиц микропластика по размеру, плотности и форме

Размер МП: полевые измерения. В качестве модельного примера распределения частиц по размерам использовались натурные измерения частиц МП, обнаруженных в теле песчаных пляжей [Chubarenko et al., 2018а]. Большинство частиц (98%) имели максимальный диаметр в диапазоне 0.1–3.5 мм.

Плотность МП: мировое производство. Для моделирования распределения плотности МП использовались данные глобального производства первичных полимеров [Geyer et al., 2017] и информация о плотности самих полимеров [Enders et al., 2015]. Плотность частиц МП получена в предположении, что вероятность того, что частица состоит из определенного вида пластика, определяется её долей в общем объёме производства, а плотность частиц МП – только плотностью исходного полимера. Наиболее распространённые типы неволоконных полимеров, рассматриваемых в этом исследовании: LDPE и HDPE, PP, PS, PVC, PET и PU. Среди них есть как плавающие, так и тонущие в воде материалы, а общий диапазон плотности составляет 0.85–1.41 г/см³ (PP – PET).

Форма МП: аналогия с естественными осадками. Хотя нет данных о распределении значений *csf* для частиц МП, найденных в естественной среде, всё же разумно предположить, что частицы с экстремальными значениями встречаются реже, как это имеет место в случае естественных осадков [Dietrich, 1982]. Эта особенность моделировалась на основе (с двух сторон) усечённого нормального распределения в диапазоне *csf* в 0.2–1.0 со средним значением 0.6 и стандартным отклонением 0.1. Усечённое нормальное распределение сохраняет основные черты общего нормального распределения, но область ограничена конечным интервалом (точное определение см., например, [Patel, Read, 1982]). Это означает, что, хотя значения *csf* соответствуют общему нормальному распределению, они никогда не выйдут за интервал 0.2–1.0 и, следовательно, не вызовут проблем при расчёте конечной скорости в соответствии с формулой Дитриха.

§ 6.3. Распределение терминальных скоростей оседания и всплытия

Диапазон смоделированных терминальных скоростей, полученных с помощью модели (рис. 6.3.1) при вышеописанных (§ 6.2) неоднородных распределениях параметров МП (размер, плотность и форма), простирается от примерно –10 см/с (подъём) до примерно 15 см/с (погружение). Такой МП далее в тексте главы обозначается «real» МП, поскольку применённые распределения параметров отражают некоторые черты настоящего морского МП. Для сравнения построены распределения терминальных скоростей на основе параметров МП, заданных однородными распределениями в тех же пределах (для краткости, однородный МП). Изменение плотности воды лишь незначительно влияет на структуру распределений, в то время как различия между однородным и «real» МП хорошо выражены. Мультимодальность распределения скоростей «real» МП и, в частности, пик в области отрицательных значений скорости (всплывающие частицы) хорошо видны. Видимый максимум скорости в области отрицательных значений, вероятно, связан с наличием пика в распределении плотности. Влияние каждого из параметров частицы отдельно анализируется более подробно далее.

Форма распределения значений терминальной скорости определяется влиянием неоднородности распределений плотностей, размеров и форм одновременно. Чтобы подчеркнуть влияние отдельных параметров МП на форму смоделированного распределения терминальных скоростей, последние были рассчитаны для частиц МП, у которых только один из параметров совпадает с «real» МП, а другие два заданы равномерными распределениями (рис. 6.3.2). Представлены результаты расчётов для пресной воды.



Рис. 6.3.1. Функция распределения терминальной скорости для «real» и однородных частиц МП в пресной и морской воде

Рисунок адаптирован из [Isachenko, 2020] с разрешения Elsevier, Copyright © 2020





а – размер, имитирующий естественное распределение [Chubarenko et al., 2018b]; *б* – плотность, соответствующая глобальному производству первичных полимеров [Geyer et al., 2017]; *в* – форма (*csf*), заданная усечённым нормальным распределением (окончание рис. см. на с. 108)

Рисунок адаптирован из [Isachenko, 2020] с разрешения Elsevier, Copyright © 2020



Рис. 6.3.2. Окончание (начало см. на с. 107)

Сравнение показывает, что неоднородные распределения размеров и плотностей «real» МП оказывают существенное влияние на форму распределения скоростей оседания. Влияние неравномерного распределения форм «real» МП менее заметно. Очевидно, что мультимодальность распределения терминальной скорости «real» МП, отмеченная на рисунке 6.3.2, возникает из-за одновременного вклада всех трёх параметров, но каждый из них может привести к мультимодальному распределению и самостоятельно.

Это исследование демонстрирует способность компьютерного моделирования получать случайные выборки конечной скорости МП. Представленные расчёты проводились в предположении, что размер, плотность и форма частиц являются независимыми случайными числами с заданными функциями распределения. Прямой метод Монте-Карло применялся для получения распределений терминальной скорости МП на основе данных параметров частиц. Это делает модель довольно простой в реализации, хотя и требует большого объёма вычислений. Сравнение полученных распределений с лабораторными измерениями демонстрирует адекватность выбранного подхода. Основным результатом расчётов стала демонстрация сложного немонотонного характера распределения терминальной скорости фрагментов трёхмерных МП и её взаимосвязи с неоднородностью распределений параметров частиц.
Только противоречие стимулирует развитие в науке. Его надо подчёркивать, а не замазывать.

Пётр Капица

Часть III

Лабораторный эксперимент и разработка параметризаций

Закономерности переноса и накопления частиц микропластика в морской среде заметно отличаются от тех, которые характерны для других загрязнителей. Хотя количество исследований быстро увеличивается, натурных данных по проблеме загрязнения Мирового океана пластиковыми отходами недостаточно даже для выявления основных угроз и закономерностей накопления этого нового загрязнителя. Географический охват натурными измерениями остаётся крайне ограниченным, а рассогласованность в методологии отбора и анализа проб между различными научными группами значительно затрудняет понимание общей картины загрязнения. В такой ситуации многообещающим направлением выглядит численное моделирование. Однако наряду с граничными и начальными условиями, которые могут быть в той или иной степени почерпнуты из данных натурных наблюдений, моделям необходима и максимально реалистичная информация о поведении частиц микропластика в условиях морской среды. Каковы особенности движения этих частиц, как их можно формализовать для описания в численных моделях, какие известные подходы можно использовать – наиболее эффективным инструментом поиска ответов на подобные вопросы является лабораторный эксперимент. В этой части книги обобщены результаты имеющихся на сегодняшний день лабораторных исследований по вопросам оседания частиц микропластика, его взмучивания со дна, покрытого различным естественным осадком, и механической фрагментации в прибойной зоне моря.

Глава 7

ОСЕДАНИЕ ЧАСТИЦ МИКРОПЛАСТИКА В МОРСКОЙ СРЕДЕ

Определение гидродинамических характеристик частиц микропластика (МП) в лабораторных условиях или *in situ* является основной предпосылкой реалистичного численного моделирования их переноса в водной среде. Несоответствие (на два порядка, см. часть I) между модельными оценками общего количества плавающего пластикового мусора на поверхности Мирового океана и расчётным количеством пластика, ежегодно попадающего в морскую среду [Koelmans et al., 2017; Kvale et al., 2020], указывает на существенность его вертикального переноса как в «первоначальной» форме, так и после фрагментации, биологического обрастания, агрегации с другими частицами, включения в фекальные пеллеты и т.д. Публикации, посвящённые исследованию скорости оседания частиц МП в лабораторных экспериментах, пока можно пересчитать по пальцам. В статье Баллента с соавторами [Ballent et al., 2012, 2013] рассмотрены пластиковые пеллеты. Ковальски с соавторами [Kowalski et al., 2016] работали с изготовленными в лаборатории частицами различных размеров, форм и видов полимеров. Схожие эксперименты с искусственными частицами провели Вальдшлегер и Шюттрумпф [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019], затем они продолжили измерения скорости оседания с использованием полимерных частиц, обнаруженных в речных пробах [Waldschläger et al., 2020]. Рассматривались частицы меньше миллиметра [Kaiser et al., 2019], волокна [Khatmullina, Isachenko, 2017], агрегаты МП и фитопланктона [Long et al., 2015], плёнки [Van Melkebeke et al., 2020]. Учитывая важность этого вопроса, можно ожидать быстрого развития дальнейших исследований.

§ 7.1. Предельная скорость оседания (гидравлическая крупность) частицы: теоретические предпосылки

Назовем основные гидродинамические параметры, определяющие перенос любой частицы в морской среде: предельная скорость оседания, начальная скорость сдвига частицы, находящейся на дне, и средняя скорость влечения частицы по дну [Караушев, 1977].

Если последние две величины характеризуют процессы переноса частиц, находящихся на дне, то первая является ведущей при рассмотрении переноса частиц в водной толще. От скорости оседания зависит время нахождения частиц в толще воды и, соответственно, дальность их переноса течениями. Она присутствует в уравнениях трёхмерных моделей переноса частиц, необходима для получения прикладных оценок и теоретического описания общего поведения пластиковых частиц в воде [Ballent et al., 2013; Chubarenko et al., 2016; Critchell, Lambrechts, 2016].

Под предельной скоростью оседания³ (или гидравлической крупностью), *w*, подразумевается конечная скорость равномерного падения одиночного зерна в безграничной невозмущённой жидкости [Dietrich, 1982; Караушев, 1977]. Будучи одной из ключевых переменных в процессах взмучивания, седиментации и переноса осадков, она детально изучена как теоретически, так и экспериментально в работах по гидродинамике частиц различной природы отечественными и зарубежными учеными [Зегжда, 1934; Бурлай, 1961; Романовский, 1969; Филлипов и др., 2001, 2007; Тарасов, Волгина, 2011; Hallermeier, 1981; Dietrich, 1982; Zhang, 1989; Julien, 1995; Soulsby, 1997; Cheng, 1997; Ahrens, 2000; Jiménez, Madsen, 2003; She et al., 2005; Wu, Wang, 2006; и др.], рассмотрена в обзорных публикациях [Zhiyao et al., 2008; Sadat-Helbar et al., 2009; и др.]. В основном задачей таких исследований стало обобщение экспериментальных данных с целью получения зависимости скорости оседания от основных параметров (размера, плотности, формы) частицы.

³Далее в тексте будет использоваться термин «скорость оседания».

Частица, свободно падающая или всплывающая в жидкости (рис. 7.1.1), испытывает действие трёх сил: (1) силы тяжести \overline{mg} , направленной всегда вниз и зависящей от массы частицы m и ускорения свободного падения \vec{g}_{2} , (2) выталкивающей силы (силы Архимеда) $\overrightarrow{F_A} = \rho V \overrightarrow{g}$, направленной всегда вверх и зависящей от объёма частицы V и плотности окружающей её жидкости р, и (3) силы гидродинамического сопротивления $\overrightarrow{F_s}$ со стороны среды, которая направлена против движения и зависит как от свойств жидкости, так и режима движения частицы. В начале движения, когда скорость (а вместе с ней и сила сопротивления) ещё мала, частица движется (вверх или вниз) с ускорением, обусловленным разностью силы тяжести и выталкивающей силы. Так, например, при оседании (рис. 7.1.1) сила тяжести больше силы Архимеда, частица движется вниз (с малой скоростью, но большим ускорением), так что сила сопротивления направлена вверх и увеличивается с ростом скорости оседания. Рост силы сопротивления прекращается, когда сумма направленных вверх сил – Архимеда и сопротивления – становится равна силе тяжести: частица переходит от ускоренного движения к равномерному. Достигнутая таким образом предельная скорость оседания при дальнейшем движении не изменяется. Следовательно, при условии отсутствия других сил, действующих на частицу в вертикальном направлении, уравнение её движения по вертикали в предельном режиме имеет вид: $0 = \vec{F_s} + \vec{F_A} + m\vec{g}$.

Скорость всплытия (upward terminal velocity в [Isobe et al., 2014]) – аналогичный скорости оседания параметр, введённый для частиц с положительной плавучестью и отражающий баланс между теми же силами (тяжести, Архимеда и сопротивления). Она используется для анализа переноса частиц МП и выброса на берег под действием волновых процессов в прибойной зоне [Isobe et al., 2014], притопления плавучих МП в приповерхностном слое под действием ветроволнового перемешивания [Kukulka et al., 2012; Reisser et al., 2015]. Ввиду аналогичного физического определения величин скорости оседания и всплытия, далее для ясности изложения будем говорить преимущественно о процессе оседания.

Рис. 7.1.1. Силы, действующие на частицу, падающую или всплывающую в жидкости: *m* – масса частицы; *ğ* – ускорение свободного падения; *F*_A – сила Архимеда; *F*_s – сила гидродинамического сопротивления; *C*_D – коэффициент сопротивления; ρ – плотность жидкости; ρ_s – плотность частицы; *S* – максимальная площадь сечения, перпендикулярного вертикальной оси; *w*_s – предельная скорость оседания или всплытия; *V* – объём частицы. Выражение для силы сопротивления справедливо для турбулентного режима обтекания Основная трудность аналитического описания задачи об оседании частицы – выбор вида зависимости силы сопротивления от остальных параметров частицы. Принципиально, сопротивление среды зависит от отношения сил вязкости к силам инерции, возникающим при движении частицы в жидкости и изменяющимся в зависимости от величины ее скорости, т.е. режима обтекания частицы потоком. Это отношение выражается числом Рейнольдса, Re:

$$\operatorname{Re} = w_{\mathrm{S}} \frac{d}{v},\tag{7.1.1}$$

где *d* – характерный масштаб длины частицы; v – кинематическая вязкость жидкости.

В ламинарном режиме, наблюдающемся при небольших скоростях и малых размерах тел, тело окружено ламинарным пограничным слоем жидкости и плавно обтекается потоком. В этом случае сила сопротивления пропорциональна скорости и зависит только от сил вязкости. Аналитическое выражение предельной скорости оседания медленно падающих в жидкости идеальных сфер маленького диаметра было предложено Стоксом [Stokes, 1851]. Данная зависимость, или закон Стокса, достоверно описывает оседание сфер при Re < 1:

$$w_{\rm s} = \frac{1}{18} \frac{g' d^2}{v},\tag{7.1.2}$$

где $g' = g \frac{\Delta \rho}{\rho} = g \frac{\rho_s - \rho}{\rho}, g$ – ускорение свободного падения; ρ и ρ_s – плотность жидкости и частиц соответственно.

С увеличением размера и скорости частицы всё большую роль начинают играть силы инерции, под действием которых происходит отрыв пограничного слоя и возникновение завихрений за частицей; процесс оседания переходит в турбулентный режим. При этом линейный закон зависимости силы сопротивления от скорости оседания, использованный для вывода формулы (7.1.2), меняется на квадратичный [Тарасов, Волгина, 2011; Allen, 1985]:

$$F_{\rm S}=\frac{1}{2}C_{\rm D}\rho S w_{\rm s}^{\ 2},$$

таким образом уравнение Ньютона при равновесии сил сопротивления, тяжести и Архимеда приобретает вид

$$\frac{1}{2}C_{\rm D}\rho S w_{\rm s}^{\ 2} = (\rho_{\rm s} - \rho)gV, \tag{7.1.3}$$

где $C_{\rm D}$ – коэффициент сопротивления; *S* и *V* – площадь сечения, перпендикулярного оси падения, и объём частицы.

Ключевая проблема заключается в определении коэффициента сопротивления $C_{\rm D}$ частицы. В ламинарном режиме при Re < 1 коэффициент сопротивления определяется из закона Стокса как $C_{\rm D} = \frac{24}{\rm Re}$. Известны также зависимости для расчёта $C_{\rm D}$ в условиях турбулентного режима обтекания при числах Re > 10³ [Dallavalle, 1948; Schlichting, 1979].

Формализация процесса оседания в переходном режиме (1 < Re < 10³), в котором происходит седиментация большинства природных частиц [Романовский, 1969; Hallermeier, 1981], а также МП [Chubarenko et al., 2016], не имеет аналитического решения и производится только полуэмпирическим путём, т.е. предложением аппроксимаций и калибрацией различных зависимостей по экспериментальным данным, как, например, в работах [Dietrich, 1982; Cheng, 1997; Ahrens, 2000; Camenen, 2007; Zhiyao et al., 2008].

Сила сопротивления существенно зависит от формы частицы. Хорошо известно, что при одинаковом объёме и плотности сферические частицы с гладкой поверхностью испытывают меньшее сопротивление и, следовательно, имеют бо́льшую скорость оседания по сравнению с частицами того же объёма, но имеющими другую форму [Романовский, 1969; Dietrich, 1982]. Для количественного выражения этого эффекта были предложены различные коэффициенты формы. Значения некоторых из них определяются математически, исходя из геометрических характеристик формы частицы, в частности, предложенные в работах [Согеу, 1949; Krumbein, 1941; Janke, 1966]. Возможен вариант визуального сравнения частиц с табличными изображениями [Powers, 1953] (рис. 7.1.2). Для зёрен песка влияние формы на скорость их оседания рассматривалось во многих исследованиях [Романовский, 1969; Тарасов, Волгина, 2011; Dietrich, 1982; Jiménez, Madsen, 2003; Hazzab et al., 2008; Terfous et al., 2013 и др.]. Учёт формы частиц МП в вопросах изучения их гидродинамики также одна из важнейших задач, при этом, в отличие от, например, относительно однородного



Рис. 7.1.2. Изображения частиц, соответствующих шести значениям коэффициента формы Пауэрса

Рисунок адаптирован из [Saputra, 2016], на основе фотографий частиц в работе Пауэрса [Powers, 1953]

по форме песка, пластиковые частицы могут иметь специфическую и разнообразную геометрию (см. подробнее в § 2.3, с. 65), так что расчёт коэффициентов формы может стать затруднительным.

Существуют различные подходы для вычисления скорости оседания идеальных сфер, зёрен осадков и других частиц в переходном режиме течения, которые, как предполагается, могут быть применены для расчётов переноса частиц МП.

Аппроксимация экспериментальных данных. Дитрих [Dietrich, 1982] провел комплексное исследование скорости оседания сфер и частиц песка на основе обширного набора экспериментальных данных. Им был охвачен широкий диапазон чисел Re и получены данные для нескольких форм частиц. Подход Дитриха заключался в аппроксимации экспериментальных данных в безразмерных координатах полиномиальной функцией 4-го порядка с последовательным учётом влияния формы. Дитрих предложил три приближения: (1) для идеальных гладких сфер; (2) для гладких, достаточно округлых зёрен различной формы; и (3) для угловатых естественных зёрен песка. Безразмерные величины скорости W_* и диаметра D_* выражались следующим образом:

$$W_* = \frac{w_s^3}{g'_v},$$
(7.1.4)

$$D_* = \frac{g' D_n^3}{v^2},\tag{7.1.5}$$

где D_n – номинальный диаметр частицы, равный диаметру сферы того же объёма, что и у исследуемой частицы [Inter-Agency Committee, 1957].

Формула Дитриха для идеальных гладких сфер:

$$\log_{10} W_* = -3.76715 + 1.92944 (\log_{10} D_*) - 0.09815 (\log_{10} D_*)^2 - 0.00575 (\log_{10} D_*)^3 + 0.00056 (\log_{10} D_*)^4$$
(7.1.6)

Формула для гладких округлых частиц:

$$W_* = 10^{R_1 + R_2},\tag{7.1.7}$$

$$R_2 = \left(\log\left(1 - \frac{1 - csf}{0.85}\right)\right) - (1 - csf)^{2.3} \tanh\left(\log D_* - 4.6\right) + 0.3(0.5 - csf)(1 - csf)^2(\log D_* - 4.6),$$

где *R*₁ равно правой части уравнения (7.1.6),

Наконец, формула для угловатых естественных зёрен песка имеет вид:

$$W_* = R_3 10^{R_1 + R_2},\tag{7.1.8}$$

где

$$R_3 = \left[0.65 - \left(\frac{csf}{2.83} \tanh(\log D_* - 4.6)\right)\right]^{\left(1 + \frac{3.5 - P}{2.5}\right)}.$$

В этом подходе влияние формы частицы учитывается путём применения коэффициента Кори (Corey shape factor), *csf*, [Corey, 1949], который представляет собой одну из наиболее часто используемых поправок для учёта влияния формы на скорость оседания частиц [Komar, Reimers, 1978]:

$$csf = \frac{c}{\sqrt{ab}} , \qquad (7.1.9)$$

где *a, b* и *c* – самая длинная, средняя и самая короткая оси частицы в трёх ортогональных плоскостях соответственно.

В формулы Дитриха входит также коэффициент Пауэрса, P, определяющийся путём визуального сравнения исследуемой частицы с эталонными изображениями зёрен песка (рис. 7.1.2), распределённых по форме на шесть разных классов, каждому из которых соответствует определённое значение коэффициента (от P = 1 для «сильно угловатых», very angular, до P = 6 для «очень округлых», very rounded [Powers, 1953]).

Выражение коэффициентов сопротивления. В другом подходе задача формализации скорости оседания естественных частиц сводится к задаче выражения коэффициента сопротивления $C_{\rm D}$ в широком диапазоне значений чисел Re в одном уравнении с двумя асимптотическими решениями. С использованием этого подхода коэффициент сопротивления был определён в различных работах и обобщён Ченгом [Cheng, 1997] в форме:

$$C_{\rm D} = \left[\left(\frac{A}{\rm Re}\right)^{\frac{1}{m}} + B^{\frac{1}{m}} \right]^m, \tag{7.1.10}$$

где *A*, *B* и *m* – эмпирические коэффициенты, неявно учитывающие влияние формы и откалиброванные на больших объёмах экспериментальных данных: *A* = 32, *B* = 1, *m* = 1.5. Такая формулировка подразумевает, что коэффициент сопротивления $C_{\rm D}$ приближается к решению Стокса $C_{\rm D} = \frac{A}{\rm Re}$ при Re < 1 (т.е. в ламинарном режиме обтекания) и стремится к постоянному значению $C_{\rm D} = B$ при Re > 1000, т.е. в турбулентном режиме [Dallavalle, 1948; Schlichting, 1979]. После подстановки (7.1.10) в (7.1.3) с учётом определения числа Re, приведённого в (7.1.1), скорость оседания выражается как

$$w_{\rm S} = \frac{\nu}{d} \left[\sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{A}{B}\right)^{\frac{2}{m}} + \left(\frac{4}{3} \frac{D_*}{B}\right)^{\frac{1}{m}}} - \frac{1}{2} \left(\frac{A}{B}\right)^{\frac{1}{m}} \right]^m.$$
(7.1.11)

Используя такой асимптотический подход, исследователи определяли эмпирические коэффициенты *A*, *B* и *m* по-разному [Julien, 1995; Soulsby, 1997; Zanke, 1977; Zhang, 1989; Guo, 2002; Zhiyao et al., 2008]. Каменен [Camenen, 2007; формулы (8) и (9) на с. 231] представил коэффициенты *A*, *B* и *m* как сложные функции от формы и округлости, выраженные в коэффициентах *csf* и *P*.

Одна из таких формул – формула Жияо [Zhiyao et al., 2008] – была применена Чубаренко и соавторами [Chubarenko et al., 2016], чтобы оценить возможный диапазон значений скорости оседания частиц МП аналитически (подробнее см. главу 4, § 4.3). Принимая в качестве характерных примеров частицы PS (плотность 1.05 г/см³) диаметром 0.5 мм и частицы полиоксиметилена (1.6 г/см³) диаметром 5 мм, были получены оценки значения скорости оседания в 4 и 180 мм/с соответственно, что даёт представление о порядке величины скорости оседания для частиц МП.

Аренс [Ahrens, 2000] предложил другое асимптотическое решение для скорости оседания, которое также было откалибровано на большом объёме экспериментальных данных – значений скорости оседания естественных зёрен песка. Решение, таким образом, отражало эффекты угловатости природных частиц, однако зависимость от формы в выражении Аренса учитывалась неявно:

$$w_{\rm s} = \frac{c_1 g' d^2}{v} + C_{\rm t} \sqrt{g' d} , \qquad (7.1.12)$$

где первое и второе слагаемые связаны с ламинарным и турбулентным режимом обтекания; *C*₁ и *C*₁ – калибровочные коэффициенты, равные:

$$C_1 = 0.055 ext{ tanh } [12A^{-0.59} \exp (-0.0004A)],$$

 $C_t = 1.06 ext{ tanh } [0.016A^{-0.50} \exp (-120A)],$
 $A = \frac{g' d^3}{v^2}.$

Скорость оседания частиц специфических форм. Некоторые зависимости целенаправленно разрабатывались для частиц специфической формы. Комар [Котаг, 1980] предложил формулу для расчёта скорости оседания цилиндрических частиц длиной *L* и диаметром *D*, представляющую собой модифицированный вариант формулы Стокса (7.1.2), учитывающий влияние формы частицы:

$$w_{\rm s} = \frac{0.079g'L^2}{\nu} \left(\frac{L}{D}\right)^{-1.664}.$$
(7.1.13)

Однако данное выражение, как и формула Стокса, применимо только для частиц, оседающих в условиях малых значений числа Рейнольдса Re₁ = w_sL/v < 2 [Komar, 1980].

Другие авторы [Jayaweera, Cottis, 1969; Clift et al., 1978; Gabitto, Tsouris, 2008] получили выражения для скорости оседания неизометрических (L/D > 1) цилиндрических частиц. В частности, была найдена экспериментальная зависимость безразмерных параметров для случая оседания удлинённых (L/D = 1-10) цилиндрических частиц [Jayaweera, Cottis, 1969].

Таким образом, в настоящее время имеются и подходы к описанию оседания/ всплытия частиц, и аналитические зависимости, которые потенциально могут быть использованы для оценки скорости оседания частиц МП. Однако результаты получены главным образом для частиц естественных осадков, и их применимость для частиц МП требует верификации.

§ 7.2. Измерение скоростей оседания и всплытия частиц микропластика

Определённый прогресс достигнут в отношении оценки и аппроксимации вертикальных скоростей частиц МП в лабораторных условиях. Целью экспериментов стало получение данных по скорости оседания частиц МП характерных форм и размеров и верификация зависимостей, предлагавшихся ранее для других частиц, на экспериментальных данных по оседанию МП.

Измерения скорости оседания частиц во всех случаях проводились согласно классическим процедурам [Allen, 1985]. Для замеров скорости оседания частиц использовался длинный прозрачный цилиндрический сосуд, заполненный водой; на стенках сосуда отмечались маркировочные линии (на расстоянии более 10 см от верхнего и нижнего края). Экспериментальные частицы опускались без ускорения, движение частиц между маркировочными линиями регистрировалось визуально либо с применением видеокамер (рис. 7.2.1*a*). В ходе экспериментов фиксировались значения температуры и плотности воды. Для исследования скорости всплытия использовались переворачивающиеся установки [Reisser et al., 2015] или установки с механизмом подачи частиц снизу [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019] (рис. 7.2.1*б*).

7.2.1. Вертикальные скорости реальных частиц микропластика

В нескольких работах экспериментально оценивались вертикальные скорости частиц МП, полученные из натурных проб.

Одной из первых работ, включающих измерение скорости оседания частиц МП, стало комплексное исследование [Ballent et al., 2012]. Для параметризации в численной модели придонного транспорта МП в Назарском каньоне Португалии были экспериментально получены средние скорости оседания и характеристики взмучивания трёх видов неплавучих пеллет размером около 5 мм и плотностью 1.06–1.13 г/см³, собранных на пляжах Лос-Анджелеса (Калифорния) [Ballent et al., 2012]. Измерения, проведённые в цилиндре с солёной морской водой (1026 кг/м³), показали разброс скоростей оседания пеллет 20–60 мм/с. Среднее значение скорости оседания чёрных пеллет (28.20 ± 3.19 мм/с) применялось в дальнейших численных экспериментах трёхмерного транспорта неплавучих частиц в каньоне [Ballent et al., 2012; Ballent et al., 2013].

Предварительные лабораторные эксперименты на небольшой выборке архивных образцов частиц МП, отобранных в ходе многолетней программы мониторинга поверхностных вод северной части Атлантического океана [Law et al., 2010], показали,



Рис. 7.2.1. Экспериментальные установки для измерения предельных вертикальных скоростей установившегося движения частиц МП в воде в процессе оседания (*a*) и всплытия (*б*)
 Рисунок адаптирован из [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019] с изменениями, с разрешения American Chemical Society, Copyright © 2019

что скорость всплытия кусочков пластика колеблется от 5 до 35 мм/с [Kukulka et al., 2012]. К сожалению, детали эксперимента и характеристики частиц авторами не приводятся. Фрагменты плоской формы, которая считается одной из наиболее распространённых среди частиц пластикового морского мусора [Morét-Ferguson et al., 2010], имели наименьшую среднюю скорость всплытия 14 ± 7 мм/с (указано стандартное отклонение). Для дальнейшего использования в численной модели ветрового перемешивания было взято значение скорости всплытия частиц МП 10 мм/с [Kukulka et al., 2012].

В работе Райссер с соавторами [Reisser et al., 2015] описаны частицы МП, полученные в экспедициях с использованием мультиуровневого нейстонного трала (см. главу 13, рис. 13.1.3 на с. 330) с глубин от 0 до 5 м в поверхностных водах субтропического Северо-Атлантического круговорота. После измерения геометрических характеристик частиц и визуального анализа они были рассортированы на несколько категорий: жёсткие фрагменты – фрагменты жёсткого пластика неправильной формы; плоские фрагменты – фрагменты из тонкого пластика с некоторой степенью гибкости; лески – фрагменты лески или сети; фрагменты пены – пенополистирольные фрагменты; и пеллеты. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния определён тип пластика для выборки из 60 частиц и измерена скорость всплытия нескольких частиц из каждой категории. Эксперименты проводились в переворачивающемся цилиндре, заполненном отфильтрованной морской водой (плотность не указана авторами). Значения скорости всплытия варьировались от 1 до 43.8 мм/с [Reisser et al., 2015] и были прямо пропорциональны длине объекта, причём наклон этой линейной зависимости, k, различался для разных категорий частиц. В то время как для *жёстких и плоских фрагментов* характерен *k* = 0.002 (95% доверительный интервал (ДИ): 0.0017-0.0026 и 0.0012-0.0023, соответственно), лески имели более пологий наклон *k* = 0.00007 (95% ДИ: 0.00002–0.00013), иными словами, скорость их всплытия лишь незначительно росла с увеличением длины частицы.

Аналогичным образом получены значения скорости всплытия частиц МП в исследовании Куи с соавторами [Кооі et al., 2016]. Частицы, отобранные в зоне Северо-Атлантического мусорного пятна, были распределены на четыре категории (*фрагменты, лески, пена, пеллеты*). Для экспериментов выбраны 30 проб, из которых взято по одной частице из категорий *фрагменты* и *лески* в размерных диапазонах 0.5–1.5 и 1.5–5 мм. Значения скорости всплытия в отфильтрованной морской воде (плотность не указана) для *фрагментов* размером 1.5–5.0 и 0.5–1.5 мм составили 19 ± 6 и 9 ± 4 мм/с (± стандартное отклонение) соответственно. Для *лесок* 1.5–5.0 и 0.5–1.5 мм получены значения 8 ± 2 и 6 ± 1 мм/с.

Пулейн с соавторами [Poulain et al., 2019] измерили скорости всплытия частиц МП неправильной формы размером 1–5 мм, отобранных нейстонными сетями с поверхности океана в районе Северо-Атлантического круговорота. Целью экспериментов было получение диапазона значений скорости всплытия для валидации модели вертикального перемешивания и уточнения поправочного коэффициента при расчёте итоговых концентраций МП, отобранных с поверхности. Эксперименты проводились в пресной и солёной воде (1.001 и 1.025 г/см³), диапазон скоростей составил примерно 1–40 мм/с (значения взяты из графика в статье).

Интересным представляется сравнение масштабов скорости оседания природных морских частиц и микропластика. Согласно [Maggi, 2013], скорости оседания минеральных, биоминеральных и биологических частиц и агрегатов в воде изменяются от примерно 1 мм/день до 1 км/день. В обзоре литературы в статье [McDonnell, Buesseler, 2010] авторы отмечают крайне широкий итоговый диапазон значений скорости оседания, измеренных исследователями с использованием различных методов отбора морских агрегатов и в разных географических регионах – от ~ 5 до 2700 м/день (0.01–30 мм/с). Однако реальные скорости оседания агрегатов колеблются от десятков до нескольких сотен метров в день (т.е. от 0.1 мм/с до единиц мм/с). В проведённом ими натурном исследовании средние скорости погружения агрегатов биогенных взвешенных частиц варьировали от 10 до 150 м/день (0.1–1.7 мм/с). Замечено, что скорости оседания не всегда зависели от размера частицы: небольшие значения (25 м/день, или 0.3 мм/с) имели крупные частицы размером примерно 120–320 мм, в то время как более мелкие частицы тонули быстрее (до 150 м/день, или 1.7 мм/с).

7.2.2. Лабораторные измерения с искусственно изготовленными частицами микропластика

Разными научными коллективами проведены серии лабораторных исследований, в которых поставлены эксперименты с искусственно изготовленными пластиковыми частицами различных размеров и форм. Работы были нацелены на получение полуэмпирических зависимостей между скоростью оседания/всплытия частицы и её физическими и геометрическими параметрами, необходимых для дальнейшего численного моделирования.

В работе Ковальски с соавторами [Kowalski et al., 2016] описаны эксперименты с частицами неправильной формы размером от 0.3 до 3.6 мм, полученными из различных видов пластика (PS, PA, PMMA, PET, POM, PVC) путём замораживания пеллет и их последующего измельчения на шаровой вибрационной мельнице (CryoMill, Retsch GmbH, Germany). Эксперименты осуществлялись в воде различной солёности: деионизованной воде (солёность 0 г/л, плотность 998 кг/м³), воде Балтийского моря (15 г/л, 1010 кг/м³, отобрана в устье р. Варнов, г. Варнемюнде) и атлантической морской воде (36 г/л, 1026 кг/м³, отобрана в окрестностях арх. Мадейра). Для верификации проведены эксперименты с «идеальными» сферами – калиброванными сферическими частицами из PS (1050 кг/м³) с диаметрами 0.5±0.01 и 1.98±0.03 мм, которые показали хорошую сходимость с расчётными значениями скорости оседания по формуле Дитриха [Dietrich, 1982]. Значения скоростей оседания экспериментальных частиц варьировали в диапазоне 6–91 мм/с [Kowalski et al., 2016].

Российской группой, занимающейся с 2015 года исследованием динамики МП, проведены серии экспериментов с частицами сферической и цилиндрической формы [Khatmullina, Isachenko, 2017], изготовленными из поликапролактона (PCL, 1131 кг/м³), и отрезками лесок различных диаметров (удлинённые цилиндры, 1130–1168 кг/м³). Эксперименты осуществлялись в стеклянном цилиндре, заполненном дистиллированной водой, с толщиной стенки 10 мм, квадратным поперечным сечением 18×18 см

(внутренний периметр) и высотой 110 см (см. рис. 7.2.1*а* на с. 120). Температура воды вблизи поверхности и на дне резервуара измерялась за 15 мин до и сразу после каждой серии экспериментов с одним набором частиц. Измерение скорости оседания происходило следующим образом. Частицы погружались примерно на 1 см ниже поверхности воды по центру резервуара с помощью пинцета, чтобы при оседании они не задерживались поверхностным натяжением, затем отпускались без усилия. Разметочные линии наносились по сторонам резервуара на 11 и 87 см ниже поверхности воды. С помощью ручного секундомера или высокочастотной камеры отмечались моменты пересечения частицей уровня разметочных линий, и скорость оседания рассчитывалась как отношение расстояния между линиями (87 см) к длительности падения.

Проведено около 600 измерений скорости оседания, в обобщённом виде результаты представлены на рисунке 7.2.2. Экспериментальные значения варьировались от 5 мм/с для отрезка лески 0.5 мм диаметром 0.15 мм до 127 мм/с для самой крупной сферы PCL (диаметр 4.9 мм). Интервал значений числа Рейнольдса, рассчитанного на основе измеренных значений скорости оседания (формула 7.1.1), размеров экспериментальных частиц и кинематической вязкости воды 1 мм²/с, составил от 2.5 до 635.

Кайзер с соавторами [Kaiser et al., 2019] провели серию экспериментов по оседанию фрагментов МП неправильной формы, размерами от 6 до 251 мкм в воде трёх разных значений солёности: скорости оседания варьировали от 0.56 до 117.68 м/день (или 0.006–1.36 мм/с), число Рейнольдса во всех случаях было много меньше 1, указывая на ламинарный режим обтекания.



Рис. 7.2.2. Значения скорости оседания частиц МП, измеренные в ходе лабораторного эксперимента

Рисунок адаптирован из [Khatmullina, Isachenko, 2017] с разрешения Elsevier, Copyright © 2016

Около 500 измерений скоростей оседания и всплытия МП проведено в условиях лабораторного эксперимента [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019а]. Использовались пластиковые частицы семи видов пластмасс разной плотности (PP, PE, PS, EPS, PVC, PET, CoPA), относящиеся по геометрическим характеристикам к четырём категориям: *пеллеты, волокна, пена,* а также *фрагменты* неправильной формы, изготовленные путём измельчения пеллет на шаровой мельнице. Измерялись геометрические характеристики каждой частицы, вычислялись значения коэффициентов формы, *csf*, и округлости Пауэрса, *P*. Полученные значения скорости варьировались от 6.5 мм/с для фрагментов PE диаметром 3 мм до 314 мм/с для гранул EPS (всплытие) и от 3.9 мм/с для волокон CoPA до 184 мм/с для больших пеллет PVC (оседание).

7.2.3. Вертикальный перенос волокон

Волокна являются преобладающим видом частиц МП, обнаруженных в различных акваториях Мирового океана [Barrows et al., 2018] (см. § 2.3 на с. 65). Однако оценки характерных значений скорости оседания/всплытия, как и каких-либо других гидродинамических характеристик синтетических волокон, носят единичный характер. Отдельные значения представлены в исследованиях [Reisser et al., 2015] и [Bagaev et al., 2017]. Пулейн с соавторами [Poulain et al., 2019] исключили волокна из расчётов и сравнений. В работе Вальдшлегер и Шюттрумпфа [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019а] удлинённые частицы диаметром 0.1–1 мм были отнесены к классу *«волокна» – fibres* (см. Supplementary materials к статье [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019а]), что, однако, отличается от определения текстильных синтетических волокон, имеющих диаметр порядка единиц/десятков микрометров (см. § 2.3 на с. 65), и указывает на то, что данные частицы можно отнести к категории *лесок* или удлинённых цилиндров.

В работе [Reisser et al., 2015] экспериментально установлен диапазон значений скорости всплытия волокон длиной 0.5–50 мм в солёной воде, составивший 1–15 мм/с. Тестовые эксперименты с синтетическим волокном 6 мм и плотностью 1.04 г/см³ [Bagaev et al., 2017] показали, что в процессе оседания волокно имело сложную, изогнутую форму, которая сохранялась в течение всего времени погружения. Измерения проходили в стеклянном стакане 100 мл с дистиллированной водой при температуре 25°С, скорость оседания рассчитывалась по времени прохождения частицей расстояния в 3 см и менялась от 0.4 до 1.4 мм/с в зависимости от ориентации волокна.

Впоследствии была проведена более подробная серия экспериментов [Хатмуллина, 2020]. Наборы волокон разной длины изготавливались из двух нитей заранее известной плотности (1.15 и 1.4 г/см³). Нити из скрученных тонких волокон, нарезались на отрезки длиной от 2 до 15 мм. Отрезки нитей раскручивались и получались наборы волокон примерно одной длины. Волокна из каждого набора фотографировались под микроскопом с увеличением 10–40× со шкалой длины, затем фотографии обрабатывались в программе ImageJ [URL:https://imagej.nih.gov/ij/]. Наблюдался большой разброс значений скорости оседания волокон из одного набора, т.е. имеющих примерно одинаковую длину (доверительный интервал средней длины в наборе варьировался

в пределах 0.1–0.25 мм). Общий диапазон экспериментальных значений составил от 0.6 до 3.9 мм/с. Определяя число Рейнольдса для волокон как $\text{Re}_{\text{L}} = w_{\text{s}}L/v$ (т.е. используя длину волокна в качестве характерного масштаба размера частицы), получены значения от 1.5 до 63, что соответствует переходному режиму обтекания. При использовании номинального диаметра (равного диаметру сферы того же объёма, что и частица) диапазон значений числа Re находился в пределах 0.06–0.91, подразумевая ламинарный режим оседания. При вычислении же числа Re через реальный диаметр волокна его значения становятся много меньше 1, что хорошо соответствует наблюдаемому стационарному режиму оседания волокна с сохранением ориентации, реализующемуся в диапазоне применимости закона Стокса.

§ 7.3. Характер движения частиц микропластика и полуэмпирические зависимости

7.3.1. Качественные характеристики оседания экспериментальных частиц разной формы

Наиболее простой случай оседания – стационарное падение небольших сферических частиц, аналитически описанное в законе Стокса. В этом случае частица сохраняет свою первоначальную ориентацию во время погружения. Однако частицы МП имеют различную форму и из-за большего значения числа Re могут демонстрировать сложные вторичные движения – колебания, вращения, перевороты – либо до того как они достигнут своего квазистационарного режима падения, либо на протяжении всего процесса оседания (рис. 7.3.1). Сохранение изначальных ориентаций характерно только для очень низких чисел Рейнольдса (0.1 < Re < 5.5, т.е. при ламинарном или Стоксовом режиме обтекания), тогда как при более высоких значениях числа Re (5.5 < Re < 200) [Наzzab et al., 2008] частица будет стремиться достигнуть положения, соответствующего максимальному значению сил сопротивления. Для плоских частиц и цилиндров оседание происходит в ориентации, при которой плоская сторона или длинная ось частицы располагаются перпендикулярно направлению движения (рис. 7.3.1).

Обычно при падении частица МП не следует прямолинейной траектории, и ориентация во время падения зависит от ее формы [Hazzab et al., 2008]. Наблюдаются колебательные движения и вращение частицы вокруг её среднего положения и вертикальной оси; плоские и тонкие, дискообразные частицы наиболее подвержены таким вторичным движениям [Field et al., 1997; Hazzab et al., 2008]. Дискообразные частицы падают, как правило, плоской стороной вниз и (при увеличении числа Рейнольдса) демонстрируют качания, повороты вокруг оси падения, скольжение из стороны в сторону по зигзагообразной траектории, состоящей из вогнутых дуг [Willmarth et al., 1964; Stringham et al., 1969; Allen, 1985].

Оседание цилиндрических частиц отчасти напоминает поведение дисков [Jayaweera, Mason, 1965; Allen, 1985]: при падении частица принимает горизонтальную ориентацию, и с увеличением числа Рейнольдса цилиндр может колебаться вокруг



Рис. 7.3.1. Характер оседания частиц различной формы Рисунок адаптирован из [Allen, 1985; Bagaev et al., 2017; Khatmullina, Isachenko, 2017] с разрешения Elsevier, Copyright © 2016, Copyright © 2017

горизонтальной оси, перпендикулярной длинной стороне, скользить из стороны в сторону или вращаться вокруг вертикальной оси; короткие (изометрические) цилиндры могут кувыркаться во время падения.

Тонкие синтетические волокна, по-видимому, оседают в ламинарном (Стоксовом) режиме, который характеризуется сохранением начальной ориентации частицы [Bagaev et al., 2017]. В результате конечные скорости погружения одного и того же волокна в случаях его различных ориентаций по отношению к потоку (вертикали) могут отличаться в несколько раз [Bagaev et al., 2017; Хатмуллина, 2020]. Применяя к частицам МП результаты исследования [Allen, 1985], в котором изучалось выпадение в толщу вод осадочного материала из тающих айсбергов, можно заключить, что более мелкие частицы (т.е. склонные падать гораздо устойчивее и медленнее) должны в большей степени обеспечить благоприятные условия для биологического обрастания и агрегации с другими взвешенными частицами.

В ходе экспериментов [Khatmullina, Isachenko, 2017] рассматриваемые группы частиц (сферы, изометрические цилиндры и удлинённые цилиндры – лески) демонстрировали качественно разное поведение. Вторичные движения, такие как вращения и колебания, а также отклонения от прямолинейной траектории, наблюдались при оседании цилиндров PCL. Такого рода неустойчивость в процессе оседания подразумевает бо́льшее сопротивление и, соответственно, меньшую скорость оседания по сравнению со сферическими частицами того же объёма (см. рис. 7.2.2 на с. 123) [Dietrich, 1982; Hazzab et al., 2008].

В ходе изучения частиц натуральных осадков установлено [Dietrich, 1982; Komar, Reimers, 1978; Jiménez, Madsen, 2003; Camenen, 2007], что форма частицы (сферическая, цилиндрическая, удлинённая и т.д.) определяет характер её движения. Этот вывод подтверждается и для частиц МП [Khatmullina, Isachenko, 2017; Waldschläger, Schüttrumpf, 2019а], причём отмечено, что влияние формы ярче выражено для крупных частиц (имеющих более высокие числа Рейнольдса) [Khatmullina, Isachenko, 2017].

В экспериментах с синтетическим волокном [Bagaev et al., 2017] отмечалось, что в ходе четырёх измерений волокно опускалось длинной осью перпендикулярно направлению падения («горизонтально»), в двух случаях длинная ось волокна была ориентирована вертикально, и в одном – пространственная ориентация волокна изменялась. Измеренная скорость оседания существенно зависела от пространственной ориентации частицы: в случае вертикальной ориентации волокно падало в 3–4 раза быстрее, чем в случае горизонтальной (рис. 7.3.2).

Серия экспериментов показала, что волокна не имели преобладающей ориентации и падали как длинной стороной перпендикулярно вертикали, так и под углом, и параллельно [Хатмуллина, 2020]. Ориентация могла изменяться в процессе оседания – волокна могли медленно поворачиваться. Отмечалось также, что иногда волокна заметно ускорялись и замедлялись вплоть до «зависания» на одной глубине (такие измерения были исключены из анализа), что можно считать свидетельством наличия небольших турбулентных пульсаций / конвективных движений в экспериментальном цилиндре, возможно, обусловленных процессом испарения с поверхности воды.



Рис. 7.3.2. Схематическое изображение ориентации волокна длиной 6 мм в семи измерениях скорости оседания в дистиллированной воде. Соответствующая скорость оседания показана в мм/с, Re << 1

Рисунок адаптирован из [Bagaev et al., 2017] с разрешения Elsevier, Copyright © 2017

7.3.2. Сравнение экспериментальных данных с известными зависимостями

Сложно представить численное моделирование переноса частиц МП без получения полуэмпирических или аналитических формул для расчёта их вертикальных скоростей в толще воды. При этом процессы оседания и всплытия других искусственных и естественных частиц (например, морского снега [Shanks, Trent, 1980; Asper, 1987], фекальных пеллет и фитопланктона [Turner, 2002], пузырьков воздуха [Parkinson et al., 2008]; кристаллов льда [Jayaweera, Cottis, 1969] и т.д.) исследуются уже очень давно. В особенности хорошо изучено оседание зёрен осадка [Zhiyao et al., 2008; Sadat-Helbar et al., 2009]. Применение этих формул к новому типу частиц в море – частицам МП – наиболее логичный начальный шаг в исследовании его вертикальных движений.

В нескольких работах было показано, что наименьшая ошибка предсказания величины скорости оседания обеспечивается формулами, специфичными для частиц конкретной формы. Так, формула Дитриха [Dietrich, 1982] *для идеальных гладких сфер* оказалась наиболее точной при расчёте скорости оседания сферических частиц МП [Khatmullina, Isachenko, 2017] и сертифицированных пластиковых сфер [Kowalski et al., 2016; Kaiser et al., 2017], а приближение Аренса [Ahrens, 2000] *для естественных зёрен осадка* – для изометрических цилиндрических частиц МП и угловатых неплоских фрагментов [Khatmullina, Isachenko, 2017].

Значения скорости всплытия экспериментальных частиц неправильной формы используемого диапазона плотности (0.900–1.005 г/см³) находились между расчётными кривыми моделей всплытия для частиц сферической и эллипсоидальной форм [Poulain et al., 2019].

Для частиц МП неправильной формы вполне логичным выглядит обнаруженное в экспериментах заметное отклонение измеренной скорости оседания от теоретически предсказанной по формуле [Dietrich, 1982] *для гладких сфер* эквивалентного диаметра [Kowalski et al., 2016; Khatmullina, Isachenko, 2017]. Скорость оседания цилиндрических частиц PCL также существенно меньше рассчитанных по формуле Дитриха [Dietrich, 1982] *для гладких сфер*, при числах Re > 100 (см. рис. 7.2.2 на с. 123). В своей работе Дитрих отмечал, что сила сопротивления становится больше, а скорость оседания меньше для угловатой частицы по сравнению со сферой того же объёма, и наиболее заметно эффект формы начинает проявляться только выше определённого размера частицы [Dietrich, 1982].

Разброс экспериментальных значений скорости оседания отрезков лесок [Khatmullina, Isachenko, 2017] также обусловлен влиянием формы, что становится более выражено с увеличением размера частиц (см. рис. 7.2.2 на с. 123). При меньших значениях безразмерного диаметра D_* (короткие частицы) скорости оседания отрезков лесок частично перекрываются с расчётными значениями по формуле Дитриха [Dietrich, 1982] *для гладких сфер*. При бо́льших значениях D_* (т.е. при большей длине частиц) зависимость W_* от D_* ослабевает и отрезки лесок имеют скорость оседания значительно меньшую, чем у эквивалентных по объёму сферических частиц. Такая

форма распределения может быть объяснена следующим образом: (1) при малых D_* отрезки лесок имеют меньшие значения L/D (~ 1–3) и, поскольку минимальная длина частиц была 0.5 мм и максимальный диаметр используемых лесок 0.71 мм, эти частицы оказались ближе к определению изометрических частиц ($L \approx D$). Как и для мелких цилиндров PCL, скорость оседания таких частиц была близкой к расчётным значениям для сферических частиц; (2) при увеличении L (и, следовательно, увеличении отношения L/D, > 3) приращение скорости оседания уменьшается по мере того, как ослабляется влияние эффектов на концах на процесс оседания [Jayawera, Mason, 1965; Komar, 1980], становясь пренебрежимо малым для длинных цилиндров с L/D > 5 (согласно [Jianzhong et al., 2003]).

Экспериментальные значения скорости оседания цилиндрических частиц РСL также сравнивались с теоретическими значениями, рассчитанными по формуле Дитриха *для зёрен песка естественной формы* [Dietrich, 1982] и по формуле Каменена [Camenen, 2007]. В ходе процедуры перебора наименьшие значения средней ошибки аппроксимации были достигнуты при значениях коэффициента Пауэрса P = 3 и P = 5 для формул Дитриха и Каменена (7.4 и 5.4% соответственно) [Khatmullina, Isachenko, 2017]. Определение коэффициента P пластиковых фрагментов может быть проблематичным, поскольку их формы зачастую далеки от форм естественных зёрен песка и могут не иметь скруглённых углов (см. рис. 7.3.1 на с. 126 и главу 2, рис. 2.3.1 на с. 65). Неопределённость оценки коэффициента округлости снижает применимость этих формул к частицам МП. Жияо с соавторами [Zhiyao et al., 2008] также отмечали общую сложность формул Дитриха и Каменена и тот факт, что коэффициент округлости Пауэрса редко измеряется на практике.

7.3.3. Получение новых зависимостей

Как было отмечено в параграфе 7.1, формулы для расчёта скорости оседания/ всплытия часто являются специфичными либо к режиму оседания, либо к форме частицы. Поэтому изучение динамики частиц МП, имеющих широкие диапазоны физических свойств, предполагает и разработку новых зависимостей. Кроме того, в задачах переноса МП очевидна необходимость упрощённого/обобщённого описания его вертикального движения, и наиболее практически полезным является получение единой формулы, которая могла бы применяться для частиц МП во всем их разнообразии.

Для условий ламинарного режима обтекания при оседании мелких частиц МП неправильной формы Кайзер с соавторами [Kaiser et al., 2019] аппроксимировали зависимость скорости оседания от размера и избыточной плотности с использованием множественной квадратичной регрессии:

$$w_{\rm s} \left(\frac{M}{\rm gehb}\right) = 11.68 + 0.1991 ESD + 0.0004 ESD^2 - 0.0993 \Delta\rho + 0.0002 \Delta\rho^2, (7.3.3.1)$$

где *ESD* – диаметр сферы эквивалентного объёма (мкм), Δρ – разность между плотностями частицы и воды (кг/м³). Предложенная модель объясняла 58% изменчивости экспериментальных значений (при стандартной ошибке 47%).

Из анализа экспериментальных данных [Khatmullina, Isachenko, 2017] очевидно, что скорость оседания отрезков лесок (удлинённых цилиндрических частиц) имеет качественно иной тип зависимости от размерных параметров, нежели сферы и цилиндры PCL (см. рис. 7.2.2 на с. 123). Средние скорости оседания отрезков лесок были также значительно ниже, чем у сфер и цилиндров PCL [Khatmullina, Isachenko, 2017]. Авторы работы предприняли попытку получить новое приближение экспериментальной скорости оседания отрезков лесок (удлинённых цилиндров) на основе наблюдаемой линейной зависимости произведения *С*_рRe_г от длины частиц:

$$C_{\rm D} {\rm Re}_{\rm L} = c_1 L + c_2,$$
 (7.3.3.2)

где c_1 и c_2 – коэффициенты линейной регрессии. Чтобы сохранить правую часть уравнения (7.3.3.2) безразмерной, калибровочный коэффициент c_1 был выражен в единицах обратной длины, а c_2 оставлен безразмерным. Скорость оседания была определена как:

$$w_{\rm s} = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\nu} g' \frac{DL}{c_1 L + c_2} \,. \tag{7.3.3}$$

Путём линейной регрессии экспериментальных значений $C_{\rm D} {\rm Re}_{\rm L}$ методом наименьших квадратов получены значения калибровочных коэффициентов $c_1 = 55.238$ мм⁻¹ и $c_2 = 12.691$. Эта новая аппроксимация показала достаточно хорошую сходимость с экспериментальными данными по оседанию удлинённых цилиндрических частиц или *лесок* (E = 6.0%, $R^2 = 0.982$) [Khatmullina, Isachenko, 2017].

На основе экспериментальных данных по скорости оседания частиц МП трёх категорий разработаны формулы расчёта скорости оседания и всплытия, которые явно учитывают форму частиц с помощью коэффициента формы *csf* [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019а]. Предложенные зависимости основаны на формуле Стокса и отличаются только вычислением коэффициента сопротивления $C_{\rm D}$ (табл. 7.3.1). В своей работе авторы использовали термин «волокна» для частиц, которые по своим размерам (диаметр 100–1000 мкм) больше соответствуют цилиндрическим частицам, нежели тонким (около 10–30 мкм в диаметре) синтетическим волокнам.

Разработанные формулы (табл. 7.3.1) обеспечили сравнительно точные результаты для всех форм, плотностей и размеров частиц и поэтому лучше подходят для описания поведения МП, чем обычные уравнения переноса осадка (для сравнения ис-

Таблица 7.3.1

Формулы вычисления коэффициента сопротивления C_D частиц микропластика различной формы для расчёта скорости оседания и всплытия*

acf)
1-05)

* По [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019].

пользовались формулы [Stokes, 1851; Dietrich, 1982; Ahrens, 2000; Guo, 2002; Camenen, 2007; Zhiyao et al., 2008]).

Предложения для расчёта скоростей оседания тонких синтетических волокон практически отсутствуют. В экспериментах [Хатмуллина, 2020], исходя из измеренных значений плотности, применялись полиэстер и нейлон – материалы, часто встречающиеся в натурных наблюдениях. Поэтому полученные экспериментальные значения можно считать вполне характерными для волокон МП в окружающей среде. Экспериментальные значения демонстрировали медленный рост скорости оседания от длины частицы (уравнения линейной аппроксимации для волокон из полиэстера и нейлона соответственно: $w_s = 0.0856L + 1.0695$; и $w_s = 0.1336L + 0.8739$). Этот же факт был отмечен в работе [Reisser et al., 2015] для скорости всплытия волокон. Исходя из этого можно предположить, что для грубой оценки и параметризации седиментации волокон изменение Скорости оседания волокна от длины или плотности в размерном диапазоне МП (0.5–5 мм) является несущественным, и использовать среднюю экспериментальные МП (0.5–5 мм) является несущественным, и мелеризации (табл. 7.3.2) [Хатмуллина, 2020].

Таблица	7	3	2
raonaga	<i>'</i> •	0.	4

Форма частицы	Формула расчёта скорости оседания	Источник
Сферические частицы	$log_{10}W_{*} = -3.76715$ $+ 1.92944(log_{10}D_{*}) - 0.09815(log_{10}D_{*})^{2} - 0.00575(log_{10}D_{*})^{3}$ $+ 0.00056(log_{10}D_{*})^{4}$ $W_{*} = \frac{W_{s}^{3}}{g'\nu}$ $D_{*} = \frac{g'D_{n}^{3}}{\nu^{2}}$	[Dietrich, 1982]
Фрагменты неправиль- ной формы	$w_{\rm s} = \frac{C_1 g' d^2}{\nu} + C_{\rm t} \sqrt{g' d}$ $C_1 = 0.055 \tanh \left[12A^{-0.59} \exp (-0.0004A) \right]$ $C_{\rm t} = 1.06 \tanh \left[0.016A^{-0.50} \exp (-120A) \right]$ $A = g' \frac{d^3}{\nu^2}$	[Ahrens, 2000]
Цилиндри- ческие частицы	$w_{\rm s} = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\nu} g' \frac{DL}{c_1 L + c_2},$ $c_1 = 55.238 \text{ mm}^{-1},$ $c_2 = 12.691$	[Khatmullina, Isachenko, 2017]
Тонкие син- тетические волокна	Скорость порядка 1 мм/с	[Хатмуллина, 2020]

Формулы для расчёта скорости оседания частиц МП разной формы



Рис. 7.3.3. (цветная версия см. рис. 7.3.3ВК). Прогнозируемая скорость оседания частиц микропластика. Горизонтальная ось соответствует диаметрам сфер и изометрических цилиндров и длинам отрезков лесок диаметром 0.5 мм. В построении кривых использовались: приближение Дитриха [Dietrich, 1982] – чёрная сплошная линия; приближение Аренса [Ahrens, 2000] – штрихпунктирная линия; и новая аппроксимация, представленная в формуле (7.3.3.3), – штриховая линия. Расчёты производились с использованием безразмерного отношения разности

плотности частицы и воды к плотности воды (1 г/см³): Δρ/ρ = $\frac{\rho_s - \rho}{\rho}$. Пунктирными линиями обозначены диапазоны характерных значений вертикальных составляющих движений среды в различных

гидрофизических процессах

Рисунок адаптирован из [Khatmullina, Isachenko, 2017] с разрешения Elsevier, Copyright © 2016

В применении к частицам МП разной формы, существующие полуэмпирические модели позволили с достаточной точностью предсказать скорости оседания в промежуточном диапазоне значений числа Рейнольдса [Khatmullina, Isachenko, 2017; Хатмуллина, 2020] (табл. 7.3.2). На рисунке 7.3.3 приведены расчётные кривые скорости оседания пластиковых частиц отрицательной плавучести исследованных форм в диапазонах плотности (от 0.01 до 2.3 г/см³) и размеров (0.5–5 мм), характерных для частиц МП, построенные по формулам, показавшим наибольшую сходимость с экспериментальными данными: приближение Дитриха [Dietrich, 1982] *для гладких сфер* использовалось для расчёта скорости оседания сферических частиц МП (формула (7.1.6)), приближение Apenca [Ahrens, 2000] для естественных зёрен – для изометрических цилиндрических частиц МП (и, возможно, угловатых 3D-фрагментов) и аппроксимация, представленная в формуле (7.3.3.3) – для удлинённых цилиндрических частиц или *лесок*. Также на рисунке 7.3.3 приводится диапазон экспериментальных значений скорости оседания волокон.

Помимо непосредственного применения полученных зависимостей к параметризации оседания частиц МП в моделях, предложенные формулы могут также быть использованы для определения скорости всплытия частиц с $\Delta \rho = -(\rho s - \rho)$, ввиду аналогичного баланса сил.

§ 7.4. Процессы, влияющие на оседание частиц микропластика в условиях реальной морской среды

Скорость оседания/всплытия частиц МП в реальной морской среде будет, очевидно, отклоняться от расчётных предельных значений, поскольку, во-первых, гидродинамические параметры переноса частиц в морской среде определяются их физическими и геометрическими свойствами, а они в случае МП могут изменяться во времени (см. главу 3). Во-вторых, помимо эволюции собственных свойств, на вертикальный перенос частиц МП влияют внешние океанографические процессы, часть которых рассмотрена далее.

7.4.1. Обрастание и агрегация

Плотность, размеры и форма фрагментов пластика в морской среде могут существенно изменяться в ходе процессов биообрастания, агрегации и механической деградации. Все это будет, безусловно, влиять на результирующие скорости вертикальных движений частиц МП, однако на данный момент существует лишь крайне ограниченное количество исследований влияния этих процессов на гидродинамические характеристики МП.

В экспериментальном исследовании в заливе Фолс Бей (ЮАР) были получены оценки длительности периода обрастания, необходимого для того, чтобы вероятность погружения неплавучих пластиковых частиц превысила 50%. Результаты показали диапазон от 17 дней для объектов из LDPE 5×5 мм толщиной 0.1 мм (микропластик) до 66 дней для образцов из HDPE размером 50×50 мм и толщиной 4 мм (макропластик) [Fazey, Ryan, 2016].

Экспериментально подтверждено увеличение скорости оседания частиц МП из PS и PE в результате биообрастания [Kaiser et al., 2017]. Скорости оседания пеллет из PS выросли на 16% в речной воде (солёность 9.8) и на 81% в морской воде из прибрежной зоны (солёность 36) после 6 недель инкубации. Далее, при уменьшении температуры воды и интенсивности освещения в экспериментальной системе скорости оседания снизились. Пеллеты из PE не приобрели отрицательной плавучести после 14 недель ин-

кубации в речной пресной воде, однако начали оседать через 6 недель в морской воде за счёт колонизации голубыми мидиями *Mytilus edulis*. Состав организмов, образующих биоплёнку на поверхности частиц, отличался в зависимости от используемой в эксперименте воды, что предположительно влияет и на характер оседания обросших частиц.

Предполагается, что биообрастание особенно важно для изначально плавучих частиц, которые остаются на поверхности воды или вблизи неё – в фотической зоне, где возможно образование биоплёнки с разнообразным видовым сообществом. Частицы с изначальной выраженной отрицательной плавучестью, скорее всего, покинут фотическую зону до образования биоплёнки, способной значительно изменить плавучесть частицы.

Полученные в описанных экспериментах значения скоростей изменения свойств МП применять к глобальным оценкам и моделям нужно с большой осторожностью, поскольку и последовательность, и кинетика биообрастания в значительной степени зависят от конкретных климатических и гидродинамических условий среды, видового разнообразия окружающей морской биоты, температуры и прозрачности воды, наличия питательных веществ [Olalia et al., 2009; Andrady, 2011].

Результаты численных экспериментов с использованием одномерной модели, рассчитывающей вертикальное движение частиц в зависимости от их размера и обусловленное циклическими процессами биообрастания, показали, что фрагменты МП могут оседать, всплывать или осциллировать между поверхностью и промежуточными глубинами (до 60–80 м) из-за процессов дыхания фитопланктона на поверхности частиц [Kooi et al., 2017]. Это приводит к увеличению количества частиц, находящихся в толще воды, по сравнению с поверхностным и придонным горизонтами [Kooi et al., 2017].

В лабораторных условиях было изучено образование частиц морского снега из естественных компонентов морской воды в присутствии частиц МП разной плотности, размера и формы [Porter et al., 2018]. Скорости оседания всех протестированных частиц МП (волокна PA, шарики PS, шарики PE, фрагменты PVC, фрагменты PA и волокна PP) увеличивались при попадании в агрегаты морского снега.

Лонг и соавторы [Long et al., 2015] изучали включение пластиковых микросфер (2 мкм, PS, 1.05 г/см³) в агрегаты клеток двух видов водорослей. В их экспериментах частицы МП добавлялись в среду после того, как водорослевые агрегаты были сформированы. Все агрегаты в результате включали и концентрировали пластиковые частицы, при этом их скорость оседания (>100 м/день) была существенно выше, чем измеренная скорость оседания микросфер (<4 мм/день).

Экспериментально подтверждено, что поглощение частиц МП (7.3, 20.6 мкм, PS, 1.05 г/см³) веслоногими рачками *Calanus helgolandicus* приводит к включению МП в производимые фекальные пеллеты [Cole et al., 2016]. Вследствие этого изменялись скорости опускания фекальных пеллет (увеличивались или уменьшались в зависимости от разности плотностей между естественными пеллетами и частицами МП). Схожие результаты по изучению влияния МП на скорости опускания фекальных пеллет в экспериментах с другими организмами были продемонстрированы в работах [Coppock et al., 2019; Wieczorek et al., 2019; Piarulli, Airoldi, 2020].

Экспериментально показано, что скорость оседания морского снега с пластиковыми микросферами, которые в свободной форме погружаются со скоростью менее 4 мм/день, в совокупности может достигать нескольких сотен метров в день [Michels et al., 2018]. С другой стороны, агрегаты морского снега, состоящие только из водорослей и экзополимеров, оседают быстрее, чем после включения в их состав частиц МП [Michels et al., 2018]. В результате агрегирования с морским снегом МП становится более доступным для поедания зоопланктоном. И в этом случае МП может более активно экспортироваться из поверхностных слоёв в составе быстротонущих фекальных пеллет [Cole et al., 2013].

Бесселинг с соавторами [Besseling et al., 2017] экспериментально продемонстрировали, что пластиковые гранулы (PS, 50 и 1050 нм) могут образовывать гетероагрегаты с частицами глины. В численном эксперименте эти авторы показали, что результирующий избыток массы на поверхности МП приводит к их оседанию и дальнейшему захоронению в речных отложениях. Аналогичный процесс отмечается и для нефтяных загрязнений: агрегация капель нефти со взвешенным неорганическим веществом влияет на вертикальный перенос обоих компонентов и обусловливает оседание нефти на морское дно [Fingas, 2016].

Гидродинамические процессы переноса в морской среде аналогичны для взвешенного органического и неорганического вещества, фито- и зоопланктона и в некоторых случаях могут приводить к концентрации всех этих объектов, включая МП, в локальной области и, значит, увеличивать вероятность их взаимодействия друг с другом. Предположительно, это может активнее происходить в прибрежных зонах, речных плюмах и областях высокой первичной продукции в океане. Согласно расчетам численной модели, все частицы МП в океане могут быть агрегированы с морским снегом [Kvale et al., 2020]. В таком случае вертикальный поток МП должен коррелировать с потоком органического вещества и процессами реминерализации в толще воды. Агрегаты могут быть реминерализованы бактериями или поглощены зоопланктоном, и, таким образом, частицы МП могут либо становиться «свободными» и снова вступать во взаимодействие с другими частицами в толще воды, либо оседать в составе мертвого зоопланктона или фекальных пеллет [Setälä et al., 2014; Kooi et al., 2017; Kvale et al., 2020]. Кроме того, из-за взаимного влияния частиц друг на друга их скорость оседания в «облаке» может отличаться от скорости оседания каждой из них по отдельности, изолированно от других [Cheng, 1997; Baldock et al., 2004].

7.4.2. Ветровое перемешивание

Пластиковые частицы, находящиеся на поверхности океана, могут быть перемещены в более глубокие слои за счёт турбулентного перемешивания, вызванного ветром. Это приводит к экспоненциальному уменьшению концентраций МП с глубиной [Kukulka, Brunner, 2015; Kukulka et al., 2012; Reisser et al., 2015] и зависит от скорости всплытия частиц и локальных ветровых условий. Связанная с этим недооценка общего количества морского пластика была впервые продемонстрирована в работе [Kukulka et al., 2012]. В ней предложено корректировать результаты численного моделирования количества частиц плавающего пластика и МП, а также натурные концентрации МП на поверхности с учётом ветрового перемешивания, что впоследствии учитывалось в работах [Eriksen et al., 2014; Lebreton et al., 2018; Van Sebille et al., 2015]. Очевидно, что частица с меньшей скоростью всплытия в ходе турбулентного перемешивания будет проводить больше времени в толще воды, чем на поверхности. Как следует из закона Стокса, скорость подъёма взвешенной частицы линейно зависит от разности плотностей, но квадратично – от диаметра частицы. Поэтому очень мелкие плавучие пластиковые частицы станут вести себя в большей степени как пассивные трассеры, лишь с небольшой зависимостью от плотности частицы [Wichmann et al., 2019]. С уменьшением размера плавучесть частиц значительно снижается по сравнению с крупными фрагментами МП, следовательно, они становятся более восприимчивы к влиянию других динамических процессов в морской среде [Poulain et al., 2019].

Таким образом, концентрация плавучих частиц МП экспоненциально уменьшается с глубиной в приповерхностном слое, причем как состояние поверхности моря, так и свойства частиц влияют на это вертикальное распределение. При усилении ветрового перемешивания бо́льший процент плавучих пластиковых частиц оказывается притопленным в слое до 5 м [Reisser et al., 2015] (рис. 7.4.2). Процесс перемешивания является селективным по размеру частиц, поэтому он влияет на распределение частиц МП по размеру на поверхности океана. Показано [Reisser et al., 2015], что значения скорости всплытия частиц изменялись в зависимости от глубины, на которой они были отобраны: фрагменты с поверхности (0–0.5 м) имели более широкий диапазон значений и более высокое медианное значение скорости, чем фрагменты с нижележащих горизонтов. Поскольку скорость всплытия зависит также от формы частицы, вертикальные профили концентрации МП при процессах перемешивания будут разными для МП разных форм. Таким образом, оценки интегрированной по глубине концентрации плавучего МП следует проводить с учётом размера и формы частиц [Kooi et al., 2016].

7.4.3. Конвекция и апвеллинг

Как горизонтальное, так и вертикальное конвективное перемешивание определяется величиной дестабилизирующего потока плавучести B_0 . При этом вертикальная скорость конвективных движений *w* будет пропорциональна *w* ~ $(B_0H)^{1/3}$, где *H* – толщина нестратифицированного (перемешанного) слоя жидкости, в мелководных или прибрежных зонах определяемая локальной глубиной воды. Для морей в высоких широтах типичные значения потока плавучести составляют $B_0 = 5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{c}^3$ [Schott et al., 1993; Morawitz et al., 1996] и *H* = 10–100 м, т.е. вертикальная составляющая скорости в конвективных плюмах может достигать величины порядка 10 см/с. В случае глубокой океанской конвекции в полярных регионах вертикальные скорости конвекции могут достигать 2–10 см/с [Stommel et al., 1971; Schott, Leaman, 1991; Schott et al., 1993; Gawarkiewicz, Chapman, 1995]. Для типичных значений в более низких широтах, например для Лионского залива в северо-западном Средиземноморье, где



Рис. 7.4.2. Вертикальные профили нормированных количественных и массовых концентраций МП от 0 до 5 м от поверхности моря и модельные расчёты для разных состояний поверхности моря по шкале Бофорта:

1 балл (3 лова нейстонным тралом; 3283 частиц пластика), 3 балла (4 лова; 4049 частиц) и 4 балла (5 ловов; 5419 частиц). Чёрные линии показывают модельные оценки [Kukulka et al., 2012] с использованием средней скорости всплытия (0.0053 м/с) и типичного диапазона скоростей ветрового течения (u_{*w}) в каждом из рассмотренных состояний моря

Рисунок адаптирован из [Reisser et al., 2015]

 $B_0 = 10^{-7} \text{ м}^2/\text{c}^3$ [Jacobs, Ivey, 1998], значение вертикальной скорости составляет около 1–2 см/с. Для наглядности скорости оседания частиц МП различной формы и скорости вертикальных движений среды показаны на рисунке 7.3.3 на с. 132.

Горизонтальный обмен конвективной природы над подводными склонами [Чубаренко, 2010] характеризуется возникновением вдольсклоновых течений со скоростями порядка единиц сантиметров в секунду [Farrow, 2004; Fer et al., 2002; Monismith et al., 1990]. Таким образом, вдольсклоновые обменные течения конвективной природы, которые присутствуют в прибрежной зоне и могут иметь суточные, синоптические и сезонные масштабы времени [Чубаренко, 2010], должны существенно влиять на перенос частиц МП в прибрежной зоне и его экспорт в глубокую часть моря.

Характерные вертикальные скорости апвеллинга в Балтийском море варьируются от 3×10⁻⁵ м/с [Hela, 1976] до значений более 10⁻⁴ м/с [Kowalewski, Ostrowski, 2005; Reissmann et al., 2009], в экваториальной зоне Тихого океана они составляют 1.9×10⁻⁵ м/с [Johnson et al., 2001], т.е. от 0.02 до более 0.1 мм/с. Такие скорости достаточны для удерживания только самых мелких частиц МП и нанопластика (меньших 0.3 мм) с небольшой избыточной плотностью порядка 0.01 г/см³ (см. рис. 7.3.3 на с. 132).

7.4.4. Циркуляция Ленгмюра

Формирование зон конвергенции течений и (более или менее замкнутых) ячеек циркуляции типично для естественной морской среды, и наиболее известными примерами являются фронты и циркуляция Ленгмюра (ЦЛ) (рис. 7.4.3). Максимальные скорости подъёма вод в ячейках ЦЛ при умеренных ветрах – 1–1.5 см/с [Leibovich, 1983]. Таким образом, некоторые из тонущих частиц МП (см. рис. 7.3.3 на с. 132) определённо могут удерживаться во взвешенном состоянии в приповерхностном слое при наличии ЦЛ. При этом частицы не являющиеся нейтрально плавучими (т.е. тонущие или всплывающие) будут описывать замкнутые эллиптические траектории в «зонах удержания» (*Stommel retention zones*) в областях восходящего и нисходящего потоков ЦЛ [Stommel, 1949]. Плавучие частицы, как правило, задерживаются в зонах под нисходящими потоками ячеек ЦЛ, в то время как тонущие частицы удерживаются восходящими потоками в районе дивергенции ЦЛ на поверхности. Траектории частиц при этом зависят от их размера и плотности, что было показано при исследовании вмерзания взвешенного вещества в образующийся лёд при наличии ЦЛ [Dethleff et al., 2009].

7.4.5. Турбулентность

Турбулентность может как увеличивать, так и уменьшать скорость оседания одиночных частиц осадка, а также изменять характер движения несферических частиц [Nielsen, 1993; Guha, 2008; Kawanisi, Shiozaki, 2008]. Поскольку многие пластмассы имеют плотность лишь немного ниже/выше, чем плотность морской воды,



Рис. 7.4.3. Схематическое изображение циркуляции Ленгмюра с плавающим материалом, концентрирующимся на поверхности в «ветровых полосах» (областях конвергенции течений на поверхности), частицами с небольшой положительной (отрицательной) плавучестью, увлекаемыми нисходящим (восходящим) потоками в толще воды, и частицами, плавучесть которых близка к нейтральной, циркулирующими в зонах удержания Стоммела

предполагается, что уровень турбулентности, необходимый для удержания частиц МП во взвешенном состоянии (погружёнными под поверхность или взвешенными в толще воды над дном), относительно невелик [Filella, 2015]. Повышенный уровень турбулентности у поверхности моря обусловливает экспоненциальное уменьшение концентрации плавучего МП с глубиной в приповерхностном слое: из-за ветрового перемешивания частицы МП погружаются под поверхность и затем начинают всплывать с различными скоростями в зависимости от их плотности, размера и формы [Kukulka et al., 2012; Reisser et al., 2015; Kooi et al., 2016]. Доля пластиковых фрагментов, оказывающихся в процессе ветрового перемешивания на глубинах более 0.5 м, как правило, увеличивается в сторону частиц меньшего размера. Наиболее чувствительными к турбулентному перемешиванию оказались волокна, имеющие низкие скорости всплытия и более равномерное распределение в верхних метрах водной толщи [Reisser et al., 2015]. Такое увеличение концентрации частиц в приповерхностном слое обнаружено и для фекальных пеллет и также было связано с турбулентным перемешиванием [Turner, 2002]. Экспериментально было показано [Ballent et al., 2012], что влияние турбулентности на движение и распределение частиц МП зависит от размера и формы частицы: крупные фрагменты неправильной формы (плёнки и волокна) оказывались притопленными под поверхность при самых слабых значениях турбулентных пульсаций скорости (2.5 см/с), тогда как сферические гранулы были более устойчивы к погружению.

Обращая внимание на расчётные и экспериментальные диапазоны скорости оседания исследованных частиц МП (см. рис. 7.3.3 на с. 132), можно отметить, что наименьшие значения порядка единиц мм/с имеют волокна и вытянутые цилиндрические частицы во всем диапазоне размеров, а также сферические и изометрические частицы до 2 мм с плотностью, близкой к плотности воды (т.е. имеющие плавучесть, близкую к нейтральной). Предположительно, турбулентных пульсаций скорости в морской среде будет достаточно для удержания таких частиц во взвешенном состоянии, и в таком случае более турбулизованные области станут зонами их аккумуляции. Соответственно, уровень турбулентности в толще воды будет влиять на вертикальное распределение, по крайней мере, некоторых частиц МП (мелких, нейтрально-плавучих частиц, волокон).

Превалирование волокон в пробах, показанное во многих работах [Browne et al., 2011; Mathalon, Hill, 2014; Setälä et al., 2016a; Sutton et al., 2016; и другие], может, в частности, объясняться характером их оседания. Предположительно, частицы МП других форм, ввиду бо́льших значений скорости оседания, станут накапливаться в прибрежной зоне ближе к источнику загрязнения и далее переноситься в составе донных наносов, тогда как волокна, чей масштаб скорости оседания сходен с вертикальными составляющими движений среды, будут более вероятно задерживаться во взвешенном состоянии в толще воды, распространяясь по акватории и обусловливая повсеместность загрязнения [Ballent et al., 2016]. Так, например, установленные седиментационные ловушки в озере Онтарио (Канада), улавливающие частицы из вышележащего столба воды, содержали практически только волокна [Ballent et al., 2016]. Видимо, бо́льшие концентрации волокон в донных отложениях будут наблюдаться преимущественно в районах с малыми скоростями течений, в глубоководных впадинах и депрессиях, где также оседают тонкодисперсные осадки [Bagaev et al., 2017, 2018]. И действительно, волокна были обнаружены в больших концентрациях в депрессиях с илистыми/пелитовыми отложениями [Van Cauwenberghe et al., 2013; Woodall et al., 2014].

7.4.6. Стратификация

Другая важная характеристика естественной морской среды, отличающая ее от условий лабораторного эксперимента, – наличие стратификации. Области резкого изменения океанографических параметров могут оказаться «барьерными зонами» для частиц МП. Плотности многих пластиков близки к плотности воды; кроме того, таковыми будут и плотности «лёгких» частиц, которые начнут оседать, как только их плавучесть пересечёт нейтральное значение в результате процессов биообрастания или агрегации. Поэтому даже небольшие градиенты плотности в толще воды могут стать барьерами для оседающих частиц МП, а частицы МП с небольшой отрицательной плавучестью будут замедляться по мере уменьшения разницы в плотности между частицами и водой, что может привести к формированию динамических зон аккумуляции МП на промежуточных глубинах с градиентами плотности [Ye, Andrady, 1991; Kooi et al., 2017]. Увеличение концентраций МП на градиентах плотности может быть обусловлено и аккумуляцией на этих глубинах морского снега [MacIntyre et al., 1995], в состав которого может входить МП [Porter et al., 2018]. Предположительно, аккумуляция пластиковых фрагментов может происходить в областях повышенных градиентов плотности по горизонтали, например на границе речных плюмов [Acha et al., 2003].

Глава 8

ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ВЗМУЧИВАНИЯ И ПЕРЕНОСА ЧАСТИЦ МИКРОПЛАСТИКА В ПРИДОННОМ СЛОЕ

§ 8.1. Общие положения

Натурных данных о движении частиц МП в придонном слое и на дне на сегодняшний день практически не имеется. Пионерские работы в этой области в основном посвящены изучению в лаборатории критических условий начала движения частиц МП на дне, покрытом различными типами осадков [Ballent et al., 2013; Waldschläger, Schüttrumpf, 2019b]. Идёт активный поиск физически обоснованных подходов, позволяющих встроить МП в общую систему знаний о динамике морских наносов. Привлекательность этого подхода к описанию динамики частиц МП очевидна в связи с возможностью впоследствии применить уже готовый инструментарий теоретического и численного моделирования.

Как известно [van Rijn, 1993], основными параметрами, определяющими начало движения частицы донного осадка, являются: τ – придонное сдвиговое напряжение, d_s – характерный диаметр частиц, ρ_s и ρ – плотности частиц грунта и жидкости, v – кинематическая вязкость жидкости, $\gamma' = (\rho_s - \rho)g$ – удельный вес погружённой в воду частицы (рис. 8.1.1). Из них можно составить три безразмерные величины, две из которых – хорошо известные: параметр Шильдса $\Theta = \frac{\tau}{\gamma' d_s}$ и число Рейнольдса $\text{Re} = \frac{u_* d_s}{v}$, где $u_* = \sqrt{\frac{\tau}{\rho}}$. Классический подход к описанию начала движения частиц донного материала основан на введении критического значения параметра Шильдса Θ_{cr} , при превышении которого частицы приходят в движение. В своей знаменитой работе [Shields, 1936] Шильдс на основе ряда лабораторных измерений предложил диаграмму, связывающую значения Θ_{cr} и Re и представляющую собой единую зависимость, которая определяет условия начала движения различных типов однородных осадков. В дальнейшем этот подход был распространён на описание поведения смешанных осадков.





 τ – придонное сдвиговое напряжение, d_s – характерный диаметр частиц, ρ_s и ρ – плотности частиц грунта и жидкости, ν – кинематическая вязкость жидкости, $\gamma' = (\rho_s - \rho)g$, – удельный вес погружённой в воду частицы

При всех преимуществах использования классического подхода задача о начале движения частиц МП, лежащих на дне, и их переносе в придонном слое имеет специфические особенности и отличается от классической уже по самой своей постановке. Действительно, во-первых, в отличие от частиц донных осадков, частицы МП взмучиваются с поверхности, покрытой частицами, отличающимися от него по многим основным параметрам (например, по размеру, плотности, форме). Во-вторых, одна и та же частица МП в естественных условиях может взмучиваться со дна, покрытого и песком, и гравием, и галькой (что нехарактерно для естественных донных отложений), т.е. для одной и той же частицы МП принципиально не существует единого порога взмучивания. И наконец, в-третьих, спектр свойств частиц МП так широк и разнообразен, что отдельных усилий требует и вопрос классификации частиц в отношении их поведения при взмучивании и переносе. Следовательно, для описания движения частиц МП на грунте, помимо пяти переменных, упомянутых выше, нужно ввести ещё как минимум две – размер частицы МП *d*_n и её плотность *р*₀.

Тогда, имея семь размерных переменных и три размерности (кг, м, с), для решения задачи можно сконструировать четыре безразмерные переменные: к упомянутым числам Шильдса и Рейнольдса прибавляются ещё два, характеризующие свойства частицы МП (например, разумно выбрать отношение размера частицы к размеру зерна осадка и плотности частицы к плотности жидкости). Очевидно, что при наличии такого количества безразмерных параметров всеобъемлющее исследование представляется малореальным, и приходится ограничиваться некоторыми частными случаями, применимыми в более или менее типичных ситуациях. В данной главе рассмотрены исключительно работы, посвящённые изучению взмучивания и переноса частиц МП. Две из них, а именно [Ballent et al., 2013] и [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019b] содержат результаты лабораторных измерений $\Theta_{\rm cr}$ для ряда частиц МП и типов донных осадков. В них затрагиваются и другие немаловажные вопросы. Так, Баллент с соавторами [Ballent et al., 2013] проанализировали результаты моделирования переноса и переотложения на Португальском шельфе частиц МП, параметризированного на основе полученных ими измерений $\Theta_{\rm cr}$, а Вальдшлегер и Шюттрумпф [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019b] впервые предложили рассматривать начало движения частиц МП на естественном донном осадке в рамках теории о начале движения частиц бимодального осадка. Изложению содержания этих статей посвящены следующие два параграфа данной главы.

Исследования переноса частиц МП в придонном слое и на дне не могут исчерпываться только определением критических условий начала движения. В этой связи внимательного прочтения достойна работа Поля с соавторами [Pohl et al., 2020], посвящённая совершенно иному вопросу, а именно переносу МП от прибрежных областей к открытому морю под действием взвесенесущих течений. Материалы этой статьи изложены в заключительном параграфе главы.

§ 8.2. Перенос микропластикового загрязнения в каньоне Назаре́

Применённые в экспериментах Баллент с соавторами [Ballent et al., 2013] частицы представляют собой гранулы пластикового сырья (пеллеты), собранные в округе Лос-Анджелес (Калифорния). Эксперименты выполнены в цилиндрической эрозионной камере [Thomsen, Gust, 2000] диаметром 20 см, жидкость в которой приводится в движение вращением круглой крышки и циркуляционным насосом, всасывающим воду из отверстия в центре крышки. Наблюдение за частицами производится через прозрачные стенки сосуда (рис. 8.2.1).

В экспериментах не определяется в точности момент начала движения, хотя ориентировочное значение критического сдвигового напряжения в работе приводится. Вместо этого авторами определены три характерных сдвиговых напряжения, соответствующие трём стадиям переноса частиц: (1) движению в виде донных наносов, при котором катились, скользили или сальтировали 50% частиц; (2) переносу во взвешенном состоянии, при котором 75% частиц находились во взвеси; (3) оседанию из взвеси.

Перенос пеллет в виде донных наносов начинался при сдвиговом напряжении 0.014 H/м², примерно при 0.025 H/м² в движении находилось 50% пеллет. При 0.14 H/м² 75% пеллет находилось во взвешенном состоянии. При 0.087 H/м² пеллеты оседали. По признанию авторов, точность определения этих значений низкая из-за медленной реакции частиц на изменение скорости течения и небольших различий в свойствах индивидуальных частиц (по форме, размеру, плотности, степени биозагрязнения). В эксперименте было трудно отличить сальтацию от взвешенного состояния из-за высокой скорости движений пеллет и их вращения внутри установки.


Рис. 8.2.1. Схема лабораторной установки, использованной в исследовании [Ballent et al., 2013]

Кроме того, мгновенное сдвиговое напряжение сильно зависит от потока, создаваемого насосом, поэтому незначительные на первый взгляд изменения потока вызывали внезапные изменения в характере движения пеллет.

Результаты лабораторных измерений использовались при проведении численного эксперимента, цель которого – сравнить время нахождения частиц на контрольных площадках в различных частях каньона Назаре́. Лагранжева модель переноса частиц МП, которую применили Баллент с соавторами, является адаптацией модели переноса органо-минеральных агрегатов [Pando et al., 2013]. Наилучшее разрешение модели по горизонтали составляло 400 м. В вертикальном направлении используется смешанная система координат (декартова и сигма-координаты), в совокупности 50 слоёв.

Численные эксперименты показали скорость передвижения пеллет вниз по каньону менее километра в год. Среднее время нахождения в пределах контрольной области площадью 1.44 км² оказалось равной 5.5 лет, что оценили путём экстраполяции данных 101-дневного расчёта. В целом получилось, что пеллеты переносятся довольно медленно и могут потребоваться столетия, чтобы такой МП совершил путешествие вдоль всего каньона (200 км). По своим критическим параметрам взмучивания и в результате по характерному времени жизни пеллеты ближе к песку средней крупности, чем к органо-минеральным агрегатам. Отмечается, что пеллеты переносились главным образом в течение кратковременных нерегулярных событий, что, вероятнее всего, связано с прохождением гравитационных течений или внутренних волн. Проведённый авторами анализ одного наиболее выразительного события подтвердил, что усиление течения было связано с прохождением внутренней волны. Авторы обращают внимание на то, что средних течений недостаточно для взмучивания и переноса модельного микропластика.

§ 8.3. Эрозия частиц микропластика по сравнению с естественным осадком

Вальдшлегер и Шюттрумпф [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019b] экспериментально определили значения Θ_{cr} для различных частиц МП на дне, покрытом однородным и смешанным осадком (рис. 8.3.1). Для этого они использовали кольцевой бассейн со средним диаметром 3.25 м и шириной 0.25 м. Для генерации течения крышка, соприкасающаяся с водой, и сам бассейн приводились во вращение в противоположных направлениях. Иначе говоря, в кольцевом бассейне имитировалось течение Куэтта между стенками бесконечной длины. Использовались пять типов покрытий дна: гладкое дно, три типа однородных осадков ($d_{50} = 0.45$; 0.98; 3 мм) и смешанный осадок, состоящий из трёх однородных в соотношении 1:1:1 ($d_{50} = 1.48$ мм).



Рис. 8.3.1. Лабораторная установка [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019b] для экспериментов по взмучиванию частиц МП

В экспериментах использовалось 14 частиц различной формы (пеллеты, сферы, волокна и фрагменты) и материала (PA, PS, PET, PVC). Размер частиц находился в пределах 0.5–8 мм. В каждом эксперименте за частицей МП, помещённой на дно, велось наблюдение высокоскоростной видеокамерой. Не все комбинации частицы с грунтом были исследованы, поскольку из-за совпадения размера или цвета частиц МП и грунта ряд комбинаций оказалось невозможно наблюдать. Тем не менее на каждом типе дна было изучено от 11 до 14 частиц, причём для каждой частицы измерения повторялись 10 раз, что в целом дало 620 измерений. Под началом эрозии понималось начало движения частицы в любой форме: качение, скольжение, сальтация.

Результаты экспериментов позволяют судить о характере и значимости влияния размера, плотности и формы на значение τ_{cr} . Лучше всего прослеживается зависимость от плотности, а именно для более плотных частиц характерны более высокие τ_{cr} . В опытах Вальдшлегер и Шюттрумпфа корреляция τ_{cr} с плотностью частиц имела наибольшую статистическую значимость, а с формой – наименьшую. Размер частиц занял в этом ряду промежуточное положение.

Измерения указывают на влияние покрытия дна на величину τ_{cr} . Наибольшие значения τ_{cr} характерны для грубого осадка, а наименьшие получены на гладком дне, по которому частицы МП с большей вероятностью будут скользить, чем двигаться прыжками.

Наиболее простой способ сравнить эти измерения с другими исследованиями – нанесение их на диаграмму Шильдса (рис. 8.3.2). Оказалось, что в такой форме экспериментальные точки не образуют единой зависимости, аналогичной кривой для однородных осадков, предложенной Шильдсом. Значения, полученные Баллент с соавторами для пеллет, расположены гораздо ближе к кривой Шильдса. Необходимо отметить, что в [Ballent et al., 2013] в действительности изучалась эрозия однородного дна, состоящего из частиц МП, тогда как в работе [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019b] размеры, форма и плотность частиц МП и грунта различалась. Для прояснения этого обстоятельства авторы проанализировали отношение d_r/d_{50} . При $d_r/d_{50} < 1$ частицы МП, будучи меньше частиц грунта, могут проникать в щели между ними, где оказываются закрытыми от набегающего потока. В противоположной ситуации МП ничем не закрыт и в большей степени подвержен воздействию течения, что означает, что частицы должны приходить в движение раньше, чем это предсказывается диаграммой Шильдса. Однако имеющиеся измерения не смогли хорошо продемонстрировать этот эффект, хотя отчётливо видно, что при больших значениях $d_{\rm p}/d_{\rm 50}$ измерения хуже описываются кривой Шильдса. Дальнейший анализ указал на наличие для большей части экспериментальных данных корреляции между $\Theta_{\rm cr,p}/\Theta_{\rm cr}$, т.е. отношением критического значения параметра Шильдса для микропластика к критическому значению параметра Шильдса для осадка, и $d_{\rm r}/d_{\rm 50}$. Исключение составили цилиндрические PS пеллеты $d_{p} = 2.6$ мм. На основе линейной регрессии в работе предложена формула

$$\Theta_{\rm cr,p} = 0.5588 \Theta_{\rm cr} \left[\frac{d_{\rm p}}{d_{50}} \right]^{-0.503},$$

позволяющая по известному значению параметра Шильдса для дна вычислить значение параметра Шильдса для находящихся на нём частиц МП.



Рис. 8.3.2. Обобщение результатов экспериментов. Символами обозначены критические значения параметра Шильдса для частиц МП на разных типах дна, опубликованные в приложении к статье [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019b], а также критические значения параметра Шильдса для пластиковых пеллет, рассчитанные для трёх режимов течения по данным из работы [Ballent et al., 2013]

Кривая Шильдса построена с использованием аппроксимации [Soulsby, Whitehouse, 1997; цит. по Miedema, 2010]

§ 8.4. Перенос и захоронение микропластика в глубоководных отложениях мутьевыми потоками

Хорошо известно, что главным механизмом транспорта терригенных осадков и углерода органического происхождения вдоль подводных впадин в глубоководные районы морей являются мутьевые гравитационные потоки. Работа Поля с соавторами [Pohl et al., 2020] посвящена почти не исследованной роли этих потоков в переносе частиц МП от наземных источников к глубоководному морскому дну, а также в захоронении МП в донных отложениях.

Лабораторная установка, использованная Полем с соавторами [Pohl et al., 2020], представляет собой лоток размером 4×0.5×0.2 м (длина×высота×ширина), заполненный пресной водой (рис. 8.4.1). В нём может быть обеспечен уклон дна 4° или 8°. Для создания мутьевого потока из специального бака в лоток подавалась смесь пресной воды и осадка объёмом до 0.45 м³. В эту смесь также вносились частицы МП.

Использовался кварцевый песок (плотность – 2.65 г/см³) с характерным для турбидитов распределением размеров (d_{10} = 35 мкм, d_{50} = 133 мкм, d_{90} = 214 мкм) и два типа частиц МП: трёхмерные фрагменты и волокна. Медианный размер меламиновых фрагментов (плотность – 1.5 г/см³) составлял 0.2–0.3 мм, волокна из полиэстера (плотность – 1.38 г/см³) имели длину 6 мм и диаметр 12.5 мкм.

Мутьевые течения в эксперименте воспроизводились в двух режимах. При уклоне дна 8° течения были достаточно интенсивные, чтобы не происходило оседания взвеси из потока. Напротив, при уклоне дна 4° часть взвеси оседала на склоне. В ходе экспериментов измерялись профили скорости мутьевого течения, профили концентрации взвеси и частиц МП пластика в нем, а также концентрация МП в отложениях.

Скорость мутьевых течений достигала 0.9 м/с при уклоне дна 4° и 1.1 м/с при 8°. Оседание части взвеси из мутьевого потока на пологом дне приводило к образованию отложений толщиной до 3.8 см. На крутом склоне взвесь оставалась в потоке, формируя характерный для такого типа течений профиль концентрации.



Рис. 8.4.1. Схема экспериментальной установки и постановка задачи Поля с соавторами Рисунок адаптирован из [Pohl et al., 2020]

Измерения показали, что концентрация частиц МП в потоке увеличивается ко дну. Вертикальное распределение меламиновых фрагментов более стратифицировано, чем полиэстеровых волокон. Экстраполяция измеренных значений позволила авторам предположить, что на нижней границе потока концентрация фрагментов могла быть вдвое больше концентрации волокон. В то же время в отложениях волокон оказалось до двух раз больше, чем фрагментов, т.е. наблюдалась практически обратная картина.

Обе особенности распределения частиц МП внутри мутьевого течения и в осадке, обнаруженные в экспериментах, могут иметь заметные последствия для перераспределения и накопления на морском дне неплавучих частиц МП и требуют теоретического объяснения. Поль с соавторами [Pohl et al., 2020] обращают внимание на то, что вертикальное распределение частиц в мутьевом потоке определяется балансом между турбулентным перемешиванием и гравитационным оседанием. Вытянутые волокна имеют меньшую скорость оседания по сравнению с трёхмерными фрагментами и эффективнее удерживаются турбулентными вихрями во взвешенном состоянии, поэтому течение оказывается более стратифицированным по концентрации фрагментов. Однако отличия в скоростях оседания, определяя профиль концентрации частиц МП внутри течения, не могут объяснить повышенную концентрацию волокон в осадке. Возможный механизм преимущественного наличия волокон в отложениях, по мнению авторов работы, может выглядеть следующим образом. Для сильно вытянутых частиц, таких как волокна полиэстера, характерно высокое отношение площади поверхности к объёму. Это приводит к тому, что они легче увлекаются вниз оседающими частицами минеральной взвеси и с большей вероятностью оказываются прижатыми ко дну осевшими частицами грунта. В дальнейшем эти частично «пойманные» волокна могут быть окончательно погребены под слоем песка, чем и объясняется повышенная концентрация волокон в осадке.

§ 8.5. Наблюдение особенностей движения частиц микропластика различных форм на дне с различной шероховатостью

Экспериментальная установка [Chubarenko et al., 2019; Исаченко и др., 2019] представляет собой открытый канал прямоугольного сечения 0.33 × 0.33 м длиной 10 м, оборудованный системой рециркуляции воды (рис. 8.5.1).

В качестве покрытия дна использовались натуральные калиброванные (просеянные) материалы с пляжей Балтийского моря: песок (диаметр частиц от 1 до 1.5 мм), гранулы (от 3 до 4 мм), галька (от 1 до 2 см), а также гладкое органическое стекло.

В экспериментах участвовали наборы частиц четырёх характерных форм: трёхмерные гранулы (3*d*), плоские хлопья (2*d*), жёсткие лески и гибкие нити (1*d*). Материалы частиц: нейлон, полиэстер, PCL, PS, PET, янтарь. Размеры частиц находились в диапазонах 4–5 мм. Все три диаметра 3*d*-частиц равнялись 3–4 мм для янтаря и 2.5–5 мм для PCL, 2*d*-хлопья имели форму квадратов со стороной 3 и 5 мм, 1*d*-нити имели диаметр 0.3, 0.5 или 0.7 мм и длиной 10 и 5 мм. Размеры частиц МП и шероховатости дна



Рис. 8.5.1. Схема лабораторной установки:

1 – рассекатель; 2 – обратный клапан; 3 – выпрямитель потока; 4 и 5 – измерители уровня воды; 6 – заслонка с механизмом регулировки высоты; 7 – измеритель расхода; 8 – компьютер для сбора данных; 9 – регулятор частоты вращения насоса; 10 и 11 – баки системы циркуляции воды; 12 – насос

были подобраны таким образом, чтобы можно было наблюдать различные режимы: частицы МП существенно больше размера шероховатости, того же порядка и существенно меньше его.

Перед каждым экспериментом покрытие дна выравнивалось вручную и на него помещались частицы МП из всех наборов. При пошаговом увеличении скорости потока над дном путём увеличения оборотов насоса, частицы постепенно уносились течением. Было выполнено по три эксперимента с каждым типом дна.

Эксперименты показали зависимость характера движения частиц и момента начала движения как от крупности грунта (шероховатости дна), так и размера, формы и плотности частиц МП. С ростом шероховатости дна (гладкое пластиковое дно, песок, гранулы) происходит увеличение скорости потока, при котором начинаются движения частиц МП, а затем наблюдается непосредственное их взаимодействие с неровностями дна (гранулы, галька).

На гладком дне движения начинались уже при малой скорости потока, при этом длинные частицы стремились сориентироваться вдоль потока (и замереть). Первое и основное собственно движение – это качение: лески, нити – катятся боком, *3d*-частицы – как позволяет форма. Плоские хлопья (и иногда нити) могут скользить по дну. При движении все частицы находятся в контакте с дном, и только иногда хлопья и нити могут парить или сальтировать.

Песчаное дно оказалось слабо шероховатым по отношению к размерам всех типов используемых частиц, в том числе и тонких нитей. В целом характер движений совпадает с таковым на гладком дне, однако начало движения происходит при больших скоростях потока, чем на гладком дне, и эти скорости сильнее дифференцированы в зависимости от типа частиц. Дно из гранул, по-видимому, является уже выраженно шероховатым для тонких (1*d*, 2*d*) частиц – ниток, лесок и хлопьев. Ниточки, попавшие в щели между гранулами, оставались на месте при самых больших (до 30 см/с) скоростях потока. Другие, не зацепившись, улетали с потоком уже при малых скоростях. Поэтому оказалось невозможным установить определённый момент начала движения. В меньшей степени застревание в неровностях дна характерно для лесок (более толстых, чем нити) и хлопьев. Движения трёхмерных частиц, имеющих диаметр, примерно равный диаметру насыпанных на дно гранул, имели обычно характер почти непрерывного качения, лишь иногда прерываемый попаданием в неровности дна.

На самом грубом дне – *гальке* (1–2 см) – частицы изначально раскладывались на верхних поверхностях камней. При первых же движениях все они соскальзывали в углубления между ними. При увеличении скорости потока частицы всех форм, размеров и плотностей стремились забиться глубже и глубже – до тех пор, пока сильный турбулентный всплеск не выбрасывал частицу из щели или углублений высоко в поток. Подскочив довольно высоко (2–5 см), частица либо быстро уносилась потоком (практически на той же высоте над дном – нити, хлопья PS), либо сальтировала и падала снова в 2–3 см от места «взлёта».

Проведённые эксперименты позволили выявить важную тенденцию заглубления частиц МП в грунт. Это предполагает накопление загрязнений в областях, где шероховатость дна значительна; более того, максимальные концентрации следует ожидать вблизи границ этих областей с зонами, где дно покрыто более мелким осадочным материалом.

§ 8.6. Заключительные замечания

Имеющиеся экспериментальные исследования переноса микропластика на морском дне, рассмотренные в этой главе, вследствие их малочисленности не столько дают ответы на вопросы о том, при каких условиях и как осуществляется взмучивание, перенос и переотложение частиц МП в естественной среде, сколько поднимают новые. Условия взмучивания пластиковых пеллет [Ballent et al., 2013] оказались близкими к песку средней крупности и, будучи введёнными в гидродинамическую модель, показали очень медленный перенос частиц МП средними течениями. Это обстоятельство, взятое само по себе, подчёркивает принципиальную важность участия в данном процессе эпизодических высокодинамичных явлений, таких как прохождение внутренних волн или гравитационных течений. Однако более широкий экспериментальный материал, полученный позже [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019b], указывает на возможность перемещения частиц МП при меньших придонных сдвиговых напряжениях, чем это предсказывается кривой Шильдса. Таким образом, действительный механизм переноса МП всё ещё остаётся неясным.

Обращает на себя внимание и то, как по-разному в экспериментах проявляется влияние формы частиц на динамику частиц МП. Если в начале движения форма микропластика в наименьшей степени связана с критическими условиями и явно затенена влиянием различий в избыточной плотности частиц [Waldschläger, Schüttrumpf, 2019b], то в процессе отложения МП из мутьевого потока принципиальная форма частиц (фрагменты или волокна) имела ключевое значение [Pohl et al., 2020]. Эти обстоятельства подчёркивают, что построение модели переноса частиц МП не может опираться только на прямую аналогию с естественным осадком и необходимы дополнительные экспериментальные исследования с использованием искусственных частиц.

Глава 9

ФРАГМЕНТАЦИИ ПЛАСТИКА В ПРИБОЙНОЙ ЗОНЕ МОРЯ

Частицы МП, обнаруживаемые в окружающей среде, условно делятся на частицы первичного и вторичного происхождения. С 70-х гг. прошлого века, когда впервые было сообщено о загрязнении океанских пляжей Новой Зеландии промышленными гранулами [Gregory, 1977], их утечка в окружающую среду стала контролироваться гораздо жёстче. Аналогично и с использованием первичного МП в косметике, средствах личной гигиены и бытовой химии: сегодня во многих странах это законодательно ограничено или полностью запрещено [The Guardian, 2018]. Таким образом, оба источника первичного МП более или менее известны, а его выброс в окружающую среду можно контролировать и (потенциально) сокращать.

Вторичный МП возникает в результате фрагментации более крупных пластиковых предметов. На сегодняшний день принято считать, что он составляет большинство МП в океане [GESAMP, 2015], однако до сих пор очень мало известно о механизмах его генерации. Пластмассы в окружающей среде могут подвергаться различным типам деградации, таким как био- или УФ-разложение, термическое, механическое, термоокислительное разрушение и гидролиз [Browne et al., 2007; Andrady, 2011; Anderson et al., 2016], см. главу 3. Среди них кислород и солнечный свет (УФ-излучение) считаются наиболее важными факторами абиотической деградации в естественной среде [Andrady, 1998; Gewert et al., 2015]; в частности, показано, что в наземной среде окисление под действием света происходит на порядки быстрее по сравнению с другими типами процессов деградации [Wang et al., 2016]. Однако в воде пластмассы защищены от солнечного УФ-излучения, ветра, высоких температур, мороза и прочих разрушающих факторов, так что разложение материала в целом идёт существенно медленнее [Gregory, Andrady, 2003; Barnes, Milner, 2005; Corcoran et al., 2009; Ryan et al., 2009]. Поэтому фрагментация пластиковых отходов в частицы МП происходит намного быстрее на пляжах, чем в воде [Arthur et al., 2008; Corcoran et al., 2009; Andrady, 2011]. А это значит, что важно понимание процессов на границе между морем и сушей. Механическая фрагментация в зоне заплеска вдоль берега, под набегающими и разрушающимися волнами и движущимися осадками может иметь первостепенное значение для генерации вторичного МП. Представленные в данной главе лабораторные эксперименты подтверждают это.

Далее приведены результаты двух серий лабораторных экспериментов, имитирующих разрушение типичных видов пластика в прибойной зоне моря. Первая серия экспериментов [Chubarenko et al., 2020а] позволяет сравнить эффективность генерации МП различными видами подвижного осадка (песок, гранулы, галька), а вторая [Efimova et al., 2018а] – описать процесс нарастания массы МП со временем для самого эффективного из них (в смысле генерации частиц МП) – крупной гальки. В результате разработана зависимость интенсивности генерации массы и количества частиц МП от типа пляжевых отложений, вида пластика и энергии волн. Она применена к расчётам характера нарастания массы и количества частиц МП со временем в ситуации развития шторма, в том числе в часто встречающейся конфигурации береговой линии – каменистого мыса в окружении песчаных пляжей [Чубаренко и др., 2019].

§ 9.1. Механическая фрагментация пластика в условиях окружающей среды: состояние исследований

Принято считать (см., например, [Andrady, 2011; Duis, Coors, 2016]), что разрушение пластика в условиях окружающей среды на поверхности земли в основном вызывается УФ-излучением: в результате фотоокислительной деградации пластик становится хрупким и в конечном итоге распадается на фрагменты. Высокие температуры, циклы замораживания/оттаивания, атмосферные воздействия – всё это приводит к старению материала пластика и его к относительно эффективной фрагментации на суше и на поверхности пляжа. В воде большинство неблагоприятных для пластика условий окружающей среды отсутствуют или, по крайней мере, не столь эффективны [Shah et al., 2008; Barnes et al., 2009; Andrady, 2011], что значительно замедляет разрушение. На современном уровне знаний предполагается, что пластик не подвергается значительной биодеградации в условиях окружающей среды [Andrady, 2011; Duis, Coors, 2016], а его минерализация, по-видимому, тоже происходит чрезвычайно медленно [Shah et al., 2008; Andrady, 2011].

Однако в море имеются и специфические механизмы разрушения [Shah et al., 2008; Chubarenko et al., 2016], наиболее эффективными из которых являются механическое истирание осадками и фрагментация в зоне набегания и обрушения волн, особенно во время штормов [Chubarenko, Stepanova, 2018; Ефимова, Чубаренко, 2018; Chubarenko et al., 2018b]. На рисунке 9.1.1 приведена фотография приурезовой зоны пляжа с природным и антропогенным мусором, выброшенным после шторма. В таких условиях крайне сложно предсказать свойства, количество и качество образующихся частиц МП.

Наука об абразивном износе материалов практически полностью основана на экспериментальных исследованиях, потому что результаты старения и разрушения зависят от слишком многих параметров и условий, от свойств самих разрушаемых и разрушающих материалов до внешних факторов, таких как температура, давление, механическая энергия и т.д. (об износе полимеров см., например, [Lancaster, 1969]). Износ пластиков в тех условиях, для которых они были разработаны, исследуется как на пред-, так и на постпроизводственной стадии, как изготовителями, так и его



Рис. 9.1.1 (цветная версия см. рис. 9.1.1ВК). Приурезовая зона пляжа с природным и антропогенным мусором, выброшенным после шторма (*a*) и примеры частиц естественного и антропогенного происхождения (б), обнаруженных в нём

потребителями. Для случая же износа и фрагментации в «неожиданных», «незапланированных» условиях прибойной зоны моря информации не имеется. При этом очевидно, что максимально близкое воспроизведение реального процесса (контактирующие материалы, температура, энергия и т.д.) – ключевое условие.

Процесс механической фрагментации пластиковых объектов в условиях морской среды до сих пор рассматривался только в нескольких исследованиях, и в основном в контексте ускорения фрагментации материала пластика из-за его старения под воздействием УФ-излучения. Сонг с соавторами [Song et al., 2017] провели эксперименты по ускоренному старению в лаборатории с УФ-облучением (до 12 месяцев) и последующему механическому истиранию песком во вращающихся стеклянных контейнерах (в течение 2 месяцев). Авторы использовали образцы LDPE, PP и EPS и показали, что УФ-облучение с последующим механическим истиранием – это эффективный способ генерации МП.

Аналогичным образом Калогеракис с соавторами [Kalogerakis et al., 2017] исследовали в лабораторно моделируемых условиях пляжа и прибрежной зоны моря фрагментацию плёнок из HDPE из одноразовых пластиковых пакетов. В течение 6 месяцев эксперимента они отслеживали прочность на разрыв и молекулярную массу материала образцов, анализировали их FTIR-спектры, измеряли потерю веса и применяли обработку изображений фотографий пластиковых полос до и после умеренного механического воздействия. Образцы, помещённые в морскую воду, оказались более устойчивыми к фрагментации по сравнению с образцами на песке в течение 6-месячного периода эксперимента. Результаты подтвердили, что старение пластика происходит значительно быстрее на суше, чем в морской воде [Kalogerakis et al., 2017]. Наблюдения [Corcoran et al., 2009] дали дополнительную информацию: изучение старения пластика на пляжах Кауаи (Гавайи) показало, что гранулоподобная текстура, характерная для процесса окисления материала, наблюдается именно вдоль механических трещин и по краям пластиковых частиц, т.е. механическое разрушение, в свою очередь, способствует процессам окисления.

Информации о механической фрагментации и старении материала пластика в прибрежной зоне опубликовано до настоящего времени очень мало. Важно отметить, что разрушающее действие УФ-излучения и окисления становится значительным на масштабах времени более нескольких месяцев (например, см. [Tsiota et al., 2018]), в то время как прямое механическое воздействие волн в прибойной зоне и истирание осадками способно фрагментировать пластик за несколько дней или даже часов [Jungnickel et al., 2016; Efimova et al., 2018a; Chubarenko et al., 2020a].

В описанных далее экспериментах мы рассматриваем механическую деградацию только новых, неиспользованных синтетических материалов, включая признаки износа и старения материала и фрагментацию частиц. Вопросы влияния погодных условий на пляже, УФ-облучения, окисления и других разрушающих факторов не затрагиваются.

§ 9.2. Постановка задачи и методика проведения экспериментов

Износ полимеров имеет большое значение для самого широкого круга применений, включая промышленность, работу машин и механизмов, долговечность коммерческих продуктов и многие другие (см., например, [Lancaster, 1969; Viswanath, Bellow, 1995; Pejaković et al., 2015]). И довольно часто он изучается именно в процессе лабораторных испытаний на износ в конкретных случаях. Это, в частности, сравнительные тесты полимеров на абразивной бумаге, металлической сетке, шероховатых металлических поверхностях, резине, стали, шлифовальных кругах для сухого шлифования и т.д. Некоторые из тестов направлены на оценку потери веса или объёма пластического материала (скажем, тест ASTM D4060, URL: www.intertek.com/polymers/ testlopedia/taber-abrasion). Тот же самый подход можно использовать и в данном случае, поскольку потеря материала из больших пластиковых предметов означает образование более мелких пластиковых частиц. Разница заключается только в конкретных условиях тестирования, которые в нашем случае должны быть подобраны так, чтобы по возможности более точно воспроизводить рассматриваемую естественную внешнюю нагрузку.

Выбор конкретных видов пластика для лабораторных экспериментов обусловлен целым рядом причин. Одна из них – современные тенденции производства. Наиболее распространёнными полимерами в настоящее время являются PE, PP и PS. Анализ мировых тенденций [Plastics Europe, 2014, 2015, 2016] показывает, что спрос по

видам пластика составляет около 30% PE, 19% PP и 7% PS. Мониторинг прибрежных зон во всем мире подтверждает, что виды пластика, которые обычно встречаются на пляжах и в прибрежных зонах моря/океана, как правило, отражают как раз наиболее часто используемые пластики [Andrady, 2011; Li et al., 2016]. Например, исследование, проведённое в Италии [Vianello et al., 2013], показало, что наиболее распространёнными видами пластика являются РЕ (48%) и РР (34%). Фриас с соавторами [Frias et al., 2014] обнаружили, что на португальском побережье преобладают РЕ, РР и РА. На пляжах Гавайев больше всего РЕ (85%) и РР (14%) [Carson et al., 2011]. В исследовании [Claessens et al., 2011] анализируемые гранулы в прибрежных и морских отложениях состояли из PE, PS и PP. Есюкова [Esiukova, 2017] установила, что пенополистирол является наиболее распространённым типом МП на пляжах юго-восточной части Балтийского моря. Эти же виды пластика выявили и биологи в морских организмах: например, Голдштайн и Гудвин [Goldstein, Goodwin, 2013] показали, что частицы МП, попавшие в организм ракообразных (Lepas anatifera, Lepas pacifica, Lepas sp.), состояли из РЕ (58%), РР (5%) и РЅ (1%). Таким образом, в морской среде эти виды полимеров также отмечаются чаще всего, при этом фрагменты, плёнки и шарики пенополистирола являются одними из наиболее часто встречающихся типов частиц.

Ещё одним критерием подбора пластиков для экспериментов стали механические свойства материалов: предпочтение отдавалось тем объектам, которые могут иметь максимально различные пути механического разрушения и гидродинамические свойства.

Важным аргументом при выборе был и тот факт, что около половины производимого сегодня пластика используется в недорогих изделиях, предназначенных для одноразового применения [Plastics Europe, 2015]. Именно эти одноразовые предметы потребления составляют основную часть мусора на пляже и в море ([Carson et al., 2011; Claessens et al., 2011; Vianello et al., 2013; Frias et al., 2014; Duis, Coors, 2016; Esiukova, 2017; Zobkov, Esiukova, 2017; Balčiūnas, 2018; Haseler et al., 2018; Schernewski et al., 2018] и многие другие, рис. 9.2.1).

Таким образом, для экспериментов по механической фрагментации были выбраны следующие виды пластиков: LDPE, PP и PS, последний – как в твёрдой, так и во вспененной форме. Это и самые популярные пластики по объёму производства в мире, и основные загрязнители морских пляжей, и материалы с различными механическими свойствами: гибкая плёнка LDPE; упругий и прочный PP; хрупкий твёрдый PS; EPS, состоящий из отдельных шариков. Как показали затем эксперименты, они, действительно, ведут себя существенно по-разному при механическом разрушении: LDPE разрывается на хлопья и волокна, твёрдый PS растрескивается на кусочки и иголки (полосы/нити), PP раскалывается на продолговатые пластины, а вспененный PS разбивается на отдельные шарики (см. рис. 9.2.3 на с. 162 и рис. 9.3.2BK).

Образцы макроразмера для экспериментов (квадраты 2×2 см, рис. 9.2.1) были изготовлены из следующих новых изделий: одноразовые стаканы для напитков из PP (измеренная в лаборатории плотность материала 0.86 г/см³), одноразовые тарелки из PS (1.05 г/см³) и самые тонкие из имеющихся в продаже (5 мкм) мешки для мусора из LDPE (0.92 г/см³). В качестве примера вспененного материала был выбран



Рис. 9.2.1 (цветная версия см. рис. 9.2.1ВК). Распространённые виды пластикового мусора на пляжах Балтийского моря: мешки для мусора из LDPE, одноразовые тарелки из PS, одноразовые стаканы из PP, фрагменты строительной теплоизоляции (вспененный PS). В центре – лабораторные образцы пластиков соответствующего вида, изготовленные для эксперимента из новых изделий

Рисунок адаптирован из [Efimova et al., 2018a], Copyright © 2018 Efimova, Bagaeva, Bagaev, Kileso and Chubarenko

строительный теплоизоляционный EPS (0.01 г/см³). Пластину EPS стандартной толщины 2 см разрезали тонкой горячей проволокой на кубики со стороной 2 см. Таким образом были получены образцы с разными механическими и гидродинамическими свойствами: плавучие жёсткие плоские квадраты из PP с очень гладкой поверхностью, плавучие тонкие гибкие плёнки из полиэтилена высокой плотности, тонущие жёсткие плоские квадраты из PS с гофрированной поверхностью и очень лёгкие кубики из EPS, состоящие из маленьких шариков. Как и ожидалось, во всех случаях поведение образцов в экспериментах значительно различалось. В качестве абразивного материала в экспериментах использовались естественные калиброванные морские осадки четырёх различных типов по шкале Уддена–Вентворта [Wentworth, 1922]: очень крупный песок (размер зёрен 1–1.5 мм), гранулы (3–4 мм), средняя (1–1.8 см) и крупная галька (4–6.4 см). Осадки отбирались на открытых берегах юго-восточной части Балтийского моря с помощью пар сит с соответствующими размерами ячеек. При отборе гальки некоторые сильно удлинённые камешки, прошедшие через крупное сито, но задержавшиеся на мелком, удалялись вручную, однако в целом мы намеренно стремились сохранить естественное распределение форм.

Серии лабораторных экспериментов были разработаны для получения ответов на следующие вопросы:

- (1) качественно: как образцы различных по механическим свойствам видов наиболее употребительных пластмасс (плавающие, тонущие, гибкие, вспененные) ведут себя в зоне прибоя с разными типами пляжевых отложений (песок, гранулы, галька); как они изменяются со временем (и в сравнении друг с другом) при перемешивании под действием волн одинаковой интенсивности;
- (2) количественно: насколько более или менее эффективны морские берега, покрытые различными отложениями, в механической фрагментации макрообразцов в МП под одним и тем же гидродинамическим воздействием / воздействием отложений;
- (3) есть ли количественная связь между массой разрушающегося пластика разных видов (параметр, наиболее естественный для численных моделей) и количеством микрочастиц пластика (параметр, чаще всего используемый в полевых наблюдениях);
- (4) количественно: как именно нарастает со временем количество частиц МП, получаемых из пластиков разных видов, при взаимодействии с наиболее механически грубым осадком крупной галькой.

В *первой серии* описываемых ниже экспериментов исследовались наиболее общие и характерные особенности процесса механического разрушения макрообразцов пластиков, изготовленных из широко распространённых видов полимеров, при их перемешивании в прибойной зоне *с различными видами* естественных пляжевых отложений. Основная цель – количественное сравнение *результатов фрагментации*, т.е. оценка сравнительной эффективности разных видов осадка в генерации МП.

Во *второй серии* экспериментов та же лабораторная установка и те же виды пластика использовались для исследования постепенного разрушения образцов пластиков при взаимодействии *с наиболее грубым* видом отложений – крупной галькой. Их целью было изучение *процесса фрагментации*, т.е. получение зависимостей роста количества частиц МП со временем.

Для имитации перемешивания в прибойной зоне моря применялся вращающийся лабораторный смеситель с наклонной осью вращения (рис. 9.2.2). Конструктивно, в качестве основы установки использовалась стандартная 100-литровая бетономешалка (ALTRAD POLAND S.A., 0.55 кВт) с некоторыми изменениями: убраны внутренние металлические лопасти, ось вращения зафиксирована в заранее выбранном (не стандартном) положении, смеситель снабжён датчиками температуры, частоты вращения, перелива. В смеситель загружали 40 кг естественного осадка одного вида и 20 л водопроводной воды (рис. 9.2.2). Наклон оси (40 градусов) подобран таким образом, чтобы динамика смешиваемого материала воспроизводила процессы набегания и отката волн, сопровождающиеся скольжением верхнего слоя (песка) или качением (верхнего слоя гальки) по поверхности отложений на одной (левой) стороне смесителя. Моделируемая таким образом «высота волны» может быть оценена как удвоенная максимальная глубина воды над отложениями в самой нижней точке смесителя; она составляла около 20 см.

Заданную массу пластиковых образцов макроразмера определённого вида (50 г для пенополистирола или 200 г для других видов пластика) помещали в смеситель, содержащий откалиброванные природные морские отложения и воду. При каждом обороте смесителя осадки и образцы пластика погружались в воду и поднимались из неё, причём верхний слой осадка приходил в движение, как это наблюдается при набегании



Рис. 9.2.2 (цветная версия см. рис. 9.2.2ВК). Лабораторный смеситель с наклонной осью вращения, имитирующий набегание и откат волны в прибойной зоне моря Рисунок адаптирован из [Efimova et al., 2018a], Copyright © 2018 Efimova, Bagaeva, Bagaev, Kileso and Chubarenko

волны на урез морского берега. Характерное «обрушение волны» на погружающейся стороне барабана и качение гальки / скольжение слоёв песка на его восходящей стороне воспроизводили волновой накат довольно умеренной интенсивности. Наклон оси вращения, частота вращения, объём воды и масса осадка были одинаковы во всех экспериментах, чтобы интенсивность перемешивания была примерно одинаковой.

В первой серии экспериментов [Chubarenko et al., 2020а] образцы пластика и грунта в различных (попарных) комбинациях перемешивались в смесителе непрерывно в течение 24 ч. После 24 ч вращения пластиковые частицы вручную отделяли от грунта и обрабатывали. Порядок обработки описан далее в этом параграфе и показан на рисунке 9.2.3.

Во *второй серии экспериментов* [Efimova et al., 2018] использовался только один тип осадка – крупная галька. Поочерёдно исследовались те же виды пластика, что и в первой серии. Через каждые 3 ч перемешивания пластик отделялся от грунта и



Рис. 9.2.3 (цветная версия см. рис. 9.2.3ВК). Механическая фрагментация образцов пластика в прибойной зоне с различными типами пляжевых отложений: схема первой серии экспериментов. В нижней части рисунка – типичные примеры частиц на ситах с указанным размером ячейки

Рисунок адаптирован из [Efimova et al., 2018а], Copyright © 2018 Efimova, Bagaeva, Bagaev, Kileso and Chubarenko

отфильтровывался с помощью каскада сит. Пластиковые частицы размером более 0.5 мм высушивались, взвешивались и помещались обратно в смеситель на следующие 3 ч (рис. 9.2.4). Общее время вращения для каждого вида пластика составляло 24 ч, или 8 прогонов по 3 ч, между которыми пластик извлекался для обработки: измерялось распределение массы по размерным фракциям, оценивалось количество фрагментов в каждой размерной фракции, описывалась форма частиц, текстура материала, их эволюция во времени.

Отделение пластика от осадка происходило путём промывания проточной водой через набор стандартных металлических сит с размером ячеек от 0.5 до 5 мм с шагом 0.5 мм. Цель данной операции – получение распределения массы и числа частиц МП по размерам (фракциям). В используемом наборе (TransAnalit, стандартный набор C30/50) сита с ячейками 5.0; 4.5; 4.0; 3.0 и 1.5 мм имели круглые отверстия, а сита с ячейками 3.5; 2.5; 2.0; 1.0 и 0.5 мм изготовлены из проволочной сетки, т.е. с квадратными отверстиями. Это учитывается при анализе результатов и указывается на всех графиках и в расчётах, в которых оба типа сит используются вместе. В качестве характерного размера частиц МП в данном случае применяется не реальная длина



Рис. 9.2.4. Схема проведения второй серии экспериментов: исследование фрагментации образцов пластика в прибойной зоне с морской галькой

частиц, а размер ячейки сита. Аналогичный подход был выбран и при подготовке (просеивании) грунта для экспериментов. Поскольку многие частицы МП имеют удлинённую форму, просеивание осложняет сортировку по размерам, однако по-прежнему широко применяется [Allen, 2003]. При полевых наблюдениях в качестве размера частицы часто выбирается её максимальная длина, но и размер ячейки сетки/сита также является общепринятым параметром.

Извлечённый пластик подразделялся на три общие категории. Масса пластика, задерживаемого ситом 5 мм, считалась оставшейся в категории «макропластик»; масса пластика на ситах от 4.5 до 0.5 мм считалась микропластиком. К МП были также отнесены и те частицы, которые прошли через 5-миллиметровое сито, но имели наибольший размер более 5 мм (частицы удлинённых форм). Частицы с размерами меньше самого мелкого сита (т.е. менее 0.5 мм, «нанопластик») неизбежно должны были вымываться при данной процедуре, а масса макро- и микропластика – постепенно уменьшаться. Мы не ставили под гнездо сит поддон, позволяя мельчайшим частицам вытекать вместе с водой. В вытекающей воде действительно наблюдались крошечные частицы (т.е. менее 0.5 мм), а взвешивание показало дефицит общей массы, оставшейся на ситах (0.5–5 мм). Этот дефицит массы дал оценку количества условного «нанопластика». Такой косвенный способ оценки количества наиболее мелкой фракции довольно распространён в прикладных задачах.

Взвешивание пластика проводилось после его высушивания. Сухая масса пластика с каждого сита измерялась на весах с ценой деления 0.0001 г (аналитические весы Сартогосм-МБ-210А); при массе более 200 г применялись лабораторные весы с ценой деления 0.1 г (ACOM JW-1-2000).

Количество частиц пластика во фракции либо непосредственно подсчитывали во время визуального осмотра сит, либо его пересчитывали из массы МП данной фракции с использованием количества частиц в выборках, отдельно взвешенных на аналитических весах.

Расчётная относительная погрешность измерения массы МП после 24-часовых прогонов составляет менее 1%, а для количества частиц МП – менее 3% (подробнее см. [Efimova et al., 2018]). При первых коротких 3-часовых прогонах относительная погрешность взвешиваний могла достигать 15–20% из-за малой массы МП, но приходила к величине менее 1% на завершающих стадиях. При оценке количества частиц МП максимальную погрешность вносила точность лабораторных весов в тех случаях, когда требовался подсчёт частиц в выборках (для PS и последних прогонов для LDPE).

§ 9.3. Генерация микропластика в прибойной зоне с различными типами пляжевых отложений

Для исследования результатов механической фрагментации образцов различных видов пластика в прибойной зоне с различными типами пляжевых отложений проведено в общей сложности 16 экспериментов (по 24 ч каждый). Макрообразцы четырёх видов пластика перемешивались с четырьмя типами естественных отложений (попарно: каждый вид пластика с каждым видом осадка) при комнатной температуре, атмосферном давлении и очень умеренной «энергии волн», способных вызвать качение только некоторых камешков или скольжение только верхнего 1–1.5-сантиметрового слоя песка.

9.3.1. Качественные изменения материалов

Знание качественного поведения и изменений физических свойств различных пластиков со временем в процессе фрагментации очень помогает как в объяснении натурных наблюдений, так и собственно в выявлении механизмов старения материала при данных условиях. Поэтому описание наиболее типичных качественных изменений образцов представляется важным.

Образцы PP – квадраты 2×2 см, изготовленные из одноразовых стаканчиков, – оказались наиболее устойчивыми к механическому разрушению. До проявления первых, незначительных признаков изменений материала, потребовалось не менее 8 ч перемешивания: гладкие и изначально полупрозрачные, образцы РР сначала стали тусклыми и шероховатыми на ощупь, а затем на них начали появляться продольные трещины. Причина их появления, по-видимому, не особенность материала РР, а технология производства, используемая для всех пластиковых стаканчиков: на фотографиях стаканчиков из PP и PS, найденных на пляже, видны одинаковые продольные трещины (рис. 9.3.1, а также рис. 9.2.1 для РР на с. 159). После 12 ч перемешивания с наиболее грубым осадком – крупной галькой – от основных квадратных пластин образцов (со всё ещё острыми краями) начали отрываться прямоугольные фрагменты длиной 2 см (см. фото полос РР с сита 4.5 мм в нижней части рисунка 9.2.3, с. 162). В целом за 24 ч перешло в категорию МП не более 0.5% от общей массы РР (подробнее см. разд. 9.3.2). Поскольку РР заметно легче воды (0.86 г/см³), образцы и их фрагменты плавали, но активно захватывались осадком в зоне смешения, быстро поднимаясь на поверхность, когда вращение прекращалось.



Рис. 9.3.1. Продольные трещины на стенках одноразовых стаканчиков, найденных в прибойной зоне моря, обусловлены, по-видимому, не свойствами конкретного материала, а технологией их производства: на обеих фотографиях левый – из PS, правый – из PP

Плёнки LDPE имеют тенденцию распределяться сначала в воде, а затем и в осадке, несмотря на то что их плотность (0.92 г/см³) немного, но меньше плотности воды. Погружение в осадок *слабее* всего проявлялось с песком.

Как и образцы PP, образцы LDPE также очень устойчивы к фрагментации: макрообразцы сначала складываются в 2–4–8 раз (в прямоугольники, меньшие квадраты, трубки), и только некоторые из них деформируются (растягиваются). В случае более крупных осадков «складывание» начинается уже после 1 часа перемешивания. Таким образом – в сложенном виде – образцы при промывании проталкиваются через сита диаметром 4.5-4 мм, так что даже на сите 3.5 мм значительная часть «микропластика» всё ещё не является фрагментами. На сите размером ячейки 3.5 мм вытянутые «нити» становятся основным типом МП. На сите 2.5 мм и ниже тонкие нити LDPE иногда встречаются в виде комков, где (очень часто) они спутаны с крошечными волокнами (внешнее загрязнение). Примерно через 3 ч перемешивания с крупной галькой (и примерно через 10 ч перемешивания с песком) образцы потеряли плавучесть: все они были погружены под поверхность воды или погребены в осадках, распределяясь равномерно среди камней и песка. Было обнаружено, что при складывании многие образцы LDPE эффективно улавливают песчинки или осколки камней, небольшие кусочки краски со стенок смесителя, крошечные волокна (внешнее загрязнение) и т.п. Через 24 ч эксперимента довольно много образцов в макрофракции удлинилась/растянулась; все образцы стали очень мягкими и эластичными «тряпочками».

Образцы-квадраты из твёрдого PS оказались наиболее подверженными механическому растрескиванию и фрагментации. Плотность материала образцов (1.05 г/см³) немного превышала плотность воды, поэтому они очень эффективно смешивались с отложениями. Изначально (при изготовлении) ребристая поверхность очень быстро (через 1–2 ч) стала гладкой; квадратные образцы приобрели округлую форму, сглаженные края и потрескавшиеся стороны. К концу эксперимента (24 ч) практически весь материал был переведён в категорию «нанопластик» (менее 0.5 мм). В отличие от плёнок LDPE, образцы PS не задерживали на своей поверхности другие частицы; их было относительно легко отделить от осадка. Тем не менее, на более мелких ситах (1–0.5 мм) были обнаружены небольшие агрегаты/клубки, что указывает на ту же тенденцию самых мелких частиц МП к спутыванию с любыми другими возможными материалами.

Образцы-кубики из EPS чрезвычайно лёгкие и гидрофобные. Находясь в смесителе, они имели тенденцию плавать в виде «острова» в центральной части и не могли быть вовлечены в процесс эффективного смешивания с осадками. Поскольку кубики состоят из небольших отдельных шариков пены, начальным этапом их фрагментации является отрыв этих шариков от краев и сторон кубиков; в опыте с крупной галькой этот процесс проявился уже через 1 ч после начала эксперимента. К концу эксперимента (24 ч) все кубики сильно округлились (но всё ещё сохраняли свой макроразмер), в то время как многие из оторвавшихся сферул были уже разрушены на более мелкие фрагменты. Таким образом, будучи отделёнными от «материнского куба» с высокой плавучестью, микрочастицы оказываются не так устойчивы к дальнейшей фрагментации; они деформируются, но всё ещё плавают (т.е. всё ещё содержат некоторое количество воздуха внутри пузырьков), легко высыхают и не склеиваются с другими частицами. В целом картина большого количества отдельных шариков EPS вдоль линий заплеска волн на пляже (рис. 9.3.2BK) выглядит действительно очень типичной для загрязнения этим видом пластика.

Примечательно довольно специфическое поведение пластиковых образцов в экспериментах. Самый впечатляющий результат перемешивания для всех типов образцов с наиболее грубым видом осадка – галькой – это явная тенденция пластика забиваться под камни. Чем крупнее камни, тем отчётливее эта тенденция, с некоторыми вариациями для разных пластиков: при больших (4–6.4 см) размерах гальки изначально плавающие плёнки LDPE оказывались забитыми под камни по всей площади нижней части смесителя уже через 3 ч перемешивания; с мелкой галькой – примерно через 9 ч, с гранулами – застревание под осадком наблюдали только для тонущих образцов PS и плёнок LDPE; в экспериментах с песком плёнки LDPE редко находили захороненными, однако в глубоких слоях песка было много фрагментов твёрдого PS. Лёгкие образцы PP захватываются только крупными камнями при их движении (качении), но при остановке вращения большинство образцов всплывает на поверхность.

9.3.2. Сравнение эффективности различных видов осадка в генерации массы микропластика

Эксперименты позволили оценить доли различных видов пластика (по массе), которые переходят в размерный диапазон МП за 24 ч взаимодействия с тем или иным видом осадка.

Наиболее общий вывод: чем крупнее/грубее осадок, тем больше массовая доля пластика, переведённого механической фрагментацией в категорию МП (рис. 9.3.3*a*). Принимая начальную массу макрообразцов данного пластика за 100%, средний (по всем используемым пластикам) процент образовавшейся за одно и то же время массы МП можно использовать как индикатор общей эффективности фрагментации данным типом осадка. Результаты показывают, что в течение 24 ч эксперимента с крупной галькой / мелкой галькой / гранулами / песком в категорию МП перешло (в среднем по всем видам пластика) 30 / 7 / 0.8 / 0.3% от исходной массы соответственно. Таким образом, в среднем для всех применяемых видов пластика, эффективность фрагментации массы материала пластика $E_{\rm кр.r} / E_{\rm м.r} / E_{\rm гр} / E_{\rm n}$ составляет 30 / 7 / 0.8 / 0.3 (или 100 / 23.3 / 2.7 / 1). Другими словами, пляжи, покрытые крупной галькой, примерно в 100 раз эффективнее песчаных пляжей в преобразовании массы (доступного для фрагментации) пластика в массу МП. Как показывают эксперименты, это правило справедливо и для плавучих, и для тонущих пластиков.

Доли МП, образованного из каждого вида пластика по отдельности, показаны на рис. 9.3.3*a*. Поскольку взаимодействие каждого вида пластика с отложениями было качественно различным (см. разд. 9.3.1), для более ясного понимания результатов приведём подробное описание.



Рис. 9.3.3. Результаты лабораторных экспериментов по механической фрагментации LDPE, PS, PP и EPS при 24-часовых экспериментах с различными типами осадков: *а* – массовая доля образованного МП (в % первоначальной массы); *б* – количество частиц МП Рисунок адаптирован из [Chubarenko et al., 2020a] с разрешения Elsevier, Copyright © 2019

Среди выбранных пластиков легче всего поддаётся фрагментации **твёрдый PS**: средний (по всем типам отложений) процент массы МП (рис. 9.3.3*a*) через 24 ч составляет 22%. Для этого материала обнаруживается существенный дефицит массы, оставшейся при промывании после эксперимента на всех ситах (от 5 до 0.5 мм). Это означает, что значительная его часть была переведена в категорию «нанопластик» (здесь ниже 0.5 мм). Дефицит массы составил 17.9 / 3.7 / 0.3 / 0.7% от исходной массы (200 г) для опытов с крупной галькой / мелкой галькой / гранулами / песком соответственно. (Для песка данные могут быть недостаточно точными по методическим причинам: частицы МР могут иногда могли улавливаться мелкими ситами вместе с песчинками.) Таким образом, общая убыль массы категории макропластика для PS – 99.8 / 9.7 / 0.3 / 0.7%, т.е. образцы PS были почти полностью фрагментированы за 24 ч перемешивания с крупной галькой и практически не раздроблены гранулами и песком.

Плёнки LDPE несколько уступают твёрдому PS по генерации массы МП: средний (по всем типам осадков) процент массы МП составляет 13% исходной массы образцов (рис. 9.3.3*a*). В данном случае, однако, ситуация качественно иная, чем с PS: вместе с собственно фрагментами в разряд МП перешли и многие макрообразцы, которые были в процессе перемешивания свёрнуты в 4–8 раз. Некоторые из сложенных образцов захватили песчинки / гранулы / небольшие фрагменты камней / хлопья краски (внешнее загрязнение со стенок смесителя), так что конечная интегральная масса пластика на всех ситах (от 0.5 до 5 мм) на применявшихся видах осадка была на 9.1 / 5.8 / 2.5 / 8.9% больше, чем начальная масса (200 г). Чтобы данные по «эффективности фрагментации» LDPE были сопоставимы с другими пластиками, масса которых не увеличивалась в течение эксперимента, проценты (рис. 9.3.3а) вычислены для образцов LDPE не от исходной массы, а от конечной интегральной массы, которая больше на 2.5–9.1%. В результате, примерно от 1/3 до 1/5 массы макрообразцов LDPE было переведено в категорию МП в экспериментах с крупной и мелкой галькой, в то время как для гранул масса МП составила только около 2%; песок снова оказался самым неэффективным в разрушении: им фрагментировано << 1% массы.

Для образцов из *вспененного полистирола (EPS)* средняя массовая доля материала, преобразованного четырьмя типами осадка, в массу МП, составляет около 3% (рис. 9.3.3*a*); это в основном из-за разрушения крупной галькой (8.4%). С другими типами осадка фрагментация гораздо менее эффективна: кубики EPS плавают довольно высоко и сталкиваются с зёрнами осадка лишь эпизодически. Подобно твёрдому PS, вспененный материал также давал фракцию «наноразмера», что привело к дефициту исходной массы в размере 19 / 9 / 5 / 5% (крупная галька / мелкая галька / гранулы / песок соответственно). В окончательном распределении массы EPS по фракциям уверенно преобладают макрообразцы (около 73 / 90 / 94 / 102%), затем следуют упомянутые выше 19 / 9 / 5 / 5% частицы «наноразмера», и только около 8.4 / 0.8 / 0.9 / 1% частиц приходится на диапазон размеров МП (рис. 9.3.3*a*). Общая масса образцов могла превышать исходное значение (100%), поскольку песчинки проникли в пористую структуру EPS. Таким образом, когда отдельные шарики отделяются от макрообразца, они очень скоро фрагментируются до «наноразмера», так что не так много частиц остается в диапазоне размеров МП. Наиболее устойчивым к механической фрагментации и истиранию среди выбранных видов пластиков оказался **полипропилен (PP)**. Полученные при фрагментации частицы МП в этом случае подсчитывались вручную и взвешивались на аналитических весах с ценой деления 0.0001 г (рис. 9.3.3*a*), и их общая масса после 24 ч эксперимента оказалась намного меньше 1% от исходной массы даже в случае крупной гальки. При этом крупная галька для фрагментации была также на порядки эффективнее остальных видов осадков.

Таким образом, в порядке уменьшения интенсивности генерации частиц МП на всех видах осадков пластики расположились следующим образом: (1) твёрдый PS: средний по всем типам осадка процент МП – 22% по массе; (2) LDPE: 13%; (3) EPS: 3%; PP: <1%. Любопытно, что Ламберт и Вагнер [Lambert, Wagner, 2016] обнаружили схожее распределение в ходе исследования УФ-деградации полимеров: после экспозиции в течение 112 дней число образованных микрочастиц от образцов из PS, PP-пластин, PE- и PP-пеллет, PP-плёнки соотносилось в пропорции 3.8 / 1.9 / 1.6 / 1.08 / 1. (В [Lambert, Wagner, 2016], однако, имеются в виду частицы гораздо меньшего размера – от 30 нм до 60 мкм.)

Сравнение различных видов осадка по эффективности генерации количества частиц МП показывает следующее. Распределения числа частиц МП, полученных в течение 24-часовых экспериментов с разными видами осадка, представлены на рис. 9.3.3*б*. Как видно, в целом влияние крупности осадка на число частиц аналогично его влиянию на массу: чем грубее осадок, тем больше частиц МП образовалось. Однако на графиках видны и отличия. Они возникают из-за разного распределения количества частиц МП по размерам у различных полимеров. Например, из PS (и твёрдого, и вспененного) образуется больше частиц МП самых мелких фракций, чем из LDPE, поэтому отличия по массе МП из PS и из LDPE больше, чем по числу частиц. Более глубокое сравнение распределений МП по размеру сталкивается с принципиальными методическими трудностями, так как различие формы частиц МП из разных полимеров влияет на результаты просеивания (подробнее см. в [Efimova et al., 2018]).

§ 9.4. Фрагментация различных видов пластика в прибойной зоне с грубым осадком: развитие процесса во времени

Эксперименты по фрагментации пластиков в условиях, моделирующих прибойную зону пляжа с различными видами отложений – песком, гранулами, мелкой и крупной галькой, приводят к однозначному выводу: разрушение идёт быстрее при взаимодействии с более грубым осадком. Поэтому вторая серия экспериментов, предполагающая сравнение развития по времени процессов генерации микрочастиц различными видами пластика, проведена с наиболее эффективным для механической фрагментации осадком – галькой [Efimova et al., 2018]. Как и в первой серии экспериментов, применялась природная морская галька, собранная на пляжах Балтийского моря и калиброванная по размеру с помощью сит. Методика проведения эксперимента изложена выше (§ 9.2), его схема представлена на рисунке 9.2.4 на с. 163. В общей сложности проведено 32 цикла измерений: каждый из 4 видов пластика (по отдельности; начальная масса: по 200 г PS, LDPE, PP или 50 г EPS) загружался в лабораторный смеситель вместе с 40 кг крупной морской гальки (4.5–6 см) и 20 л водопроводной воды, и через каждые 3 ч перемешивания (до достижения 24 ч) пластик отделялся от воды и грунта, разделялся на размерные фракции, взвешивался – и снова возвращался в смеситель.

9.4.1. Качественные изменения материалов

Качественные черты износа пластиков, выявленные в первой серии экспериментов, подтвердились, а возможность оценивать изменения каждые 3 ч дала некоторую новую информацию. Мы намеренно сохраняем здесь все детали и качественного, и количественного анализа процесса фрагментации пластиков в условиях наших экспериментов, поскольку по ним специалисты по разрушению материалов, возможно, смогут предложить более глубокое понимание механизмов разрушения и более физически обоснованные аналитические зависимости для описания генерации МП в «непредполагавшихся» для пластика условиях.

Полиэтилен низкой плотности (LDPE) известен как материал, имеющий довольно низкую стойкость к истиранию, склонный к поверхностной усталости и разрыву при растяжении [Pejaković et al., 2015]. Макрообразцы плёнки LDPE (квадраты со стороной 2 см) были изготовлены из новых пакетов для мусора толщиной 5 мкм, минимальной из имеющихся в общей продаже. Учитывая, что исходный вес образцов составлял 200±0.1 г, а измеренная в лаборатории плотность материала – 0.92 г/см³, начальное количество макрообразцов составляло около 110 тыс. штук.

Гибкие и эластичные, изначально плавучие образцы из плёнки LDPE заметно отличаются по механическим свойствам от остальных и ведут себя во время эксперимента также весьма специфично. Уже через час перемешивания с тяжёлой галькой образцы стали мятыми, с волнистой или морщинистой поверхностью; некоторые из них сложились в 2-4 раза (хотя по-прежнему оставались крупнее 5 мм, т.е. во фракции макрочастиц). Общий вес высушенных образцов уже при первом же контрольном взвешивании (после 3 ч эксперимента) немного увеличился, по-видимому, за счёт захвата при складывании мелких фракций краски со стенок миксера и крошки из гальки. После 9 ч перемешивания все образцы плёнки (и сложенные, и просто мятые) плавали в притопленном состоянии, под поверхностью. При промывании через сита смятые и свёрнутые в трубки (но к этому моменту ещё так и не фрагментированные) плёнки проходили через сито с ячейкой 5 мм, формально попадая в класс МП. На сите 2.5 мм и меньше частицы представляли собой тонкие вытянутые нити (рис. 9.4.1а). Через 24 ч общая масса высушенных образцов была на 5% больше, чем в начале, что указывает на то, что масса частиц пластика размером менее 0.5 мм меньше массы налипших на образцы или захваченных



а



б



в

Рис. 9.4.1 (цветная версия см. рис. 9.4.1ВК). Исходные образцы пластика (характерный размер 2 см) из LDPE (*a*), твёрдого PS (*б*), PP (*в*) и вспененного PS (EPS) (*г*), а также примеры частиц макро- и микропластика после 24 ч перемешивания с крупной галькой и водой Рисунок адаптирован из [Efimova et al., 2018а], Copyright © 2018 Efimova, Bagaeva, Bagaev, Kileso and Chubarenko

крошек краски и гальки; 31% от общей массы высушенных образцов прошёл через сито 5 мм, попадая в класс МП. Заметим, что увеличение массы образцов класса МП со временем перемешивания было существенно нелинейным, со значительным скачком через 20 ч (см. разд. 9.4.2). К концу эксперимента LDPE-материал образцов стал очень мягким, почти неэластичным (не растягивающимся), сморщенным и изношенным. Неровные края частиц LDPE указывают на пластический механизм разрушения и большие пластические деформации. Такие деформации требуют относительно больших затрат энергии для разрушения образца [Mehmood et al., 2012], т.е. и в окружающей среде для генерации частиц вторичного МП из LDPE нужны условия/события, характеризующиеся относительно большой механической энергией. Изношенная поверхность плёнок также указывает и на вклад механического истирания, однако в течение 24 ч эксперимента оно ещё не внесло видимого вклада в образование частиц МП.

Полистирол в твёрдой форме (PS). Поверхность использованных в экспериментах пластин PS изначально была рифлёной (характер поверхности хорошо виден на рис. 9.2.1, с. 159), поскольку образцы изготавливались из плоских частей обычной одноразовой посуды. После первых 3 ч перемешивания с галькой поверхность материала стала значительно более гладкой, у частиц наблюдались отломленные углы, треугольные сколы и оторванные тонкие полоски (часто неодинаковой ширины). Все экспериментальные частицы оказались деформированными, сморщенными, изогнутыми, сломанными или перекрученными. Формы кусочков со временем становились все более и более разнообразными: встречались сегменты, хлопья, полоски, крошки и т.д. После 15 ч перемешивания около 50% частиц всё ещё можно было визуально идентифицировать как «исходные квадраты», хотя они были явно разбитыми и деформированными, а спустя ещё 3 ч это число уменьшилось только до 20%. «Исходные квадраты» полностью исчезли из оставшейся массы PS только после 21 ч перемешивания. Таким образом, даже относительно хрупкий PS и при взаимодействии с крупной галькой – довольно устойчив и разрушается не быстро.

Примечательной особенностью процесса фрагментации PS было резкое ускорение роста массы МП после 20 ч перемешивания. По-видимому, это результат накопления общей усталости материала. Если в течение первых 9 ч общая масса крупных образцов снижалась относительно медленно (минус 2, 4, 7% от общей массы за каждые последующие 3 ч), то между 15 и 18 ч убыль массы макрообразцов составила 48% от исходной. Тем не менее даже после 24 ч перемешивания осталось несколько фрагментов/хлопьев макроразмера (0.4 г), хотя и сильно деформированных и потрескавшихся. В то же время общая масса PS в миксере через 24 ч уменьшилась на 18% по сравнению с исходной массой макрообразцов, т.е. примерно одна пятая материала была раздроблена на фрагменты размером менее 0.5 мм. В отличие от LDPE, для твёрдого PS характерно возникновение скачка в скорости фрагментации, что приводит к быстрому сдвигу в распределении МП по размерам: после 21 ч перемешивания наблюдался скачкообразный сдвиг от более крупных фракций (5 мм – 3.5 мм) к более мелким (3 мм – 0.5 мм). В целом эксперименты показали, что твёрдый PS – самый хрупкий из рассмотренных материалов, и основным механизмом его разрушения в прибойной зоне является растрескивание.

Полипропилен (PP) – упругий, механически прочный пластик. Образцы макроразмера для описанного эксперимента (квадраты 2×2 см) были изготовлены из боковых стенок новых одноразовых стаканов для напитков из PP (см. рис. 9.2.3 на с. 162). Поскольку пластиковые стаканы производятся путём вытягивания из листа PP, материал боковых стенок механически анизотропен: он разрушается преимущественно в направлении растяжения (см. рис. 9.3.1 на с. 165). На стаканах, использованных в эксперименте, стенки были изготовлены с волнистыми «выступами», перпендикулярными линиям растяжения (см. рис. 9.2.3 на с. 162, рис. 9.4.16 на с. 172). Это делает стенки более жёсткими при использовании изделия, а также несколько повышает устойчивость материала к разрушению. Тем не менее преимущественное направление разрушения макрообразцов очевидно, и основным типом получаемых при этом фрагментов были узкие полоски длиной 2 см (рис. 9.4.16 на с. 172). Все макрофрагменты после эксперимента были треснутыми, изогнутыми, сломанными или скрученными в ту или иную сторону, а разнообразие форм частиц МП увеличивалось со временем фрагментации.

Среди пластиков, исследованных в экспериментах, PP оказался самым устойчивым и долговечным: после 24 ч перемешивания с галькой около 97.6% макрообразцов всё ещё можно было визуально идентифицировать как «исходные квадраты» (> 5 мм), хотя они были мягче, более гибкие, с более гладкой и матовой поверхностью.

Благодаря низкой плотности (0.86 г/см³) РР обладает значительной положительной плавучестью. Тем не менее в ходе эксперимента множество и крупных частиц, и более мелких фрагментов обнаруживались под галькой и между её камнями. Натурные наблюдения показывают, что под поверхностью каменистых пляжей действительно обнаруживается много пластика (см., например, в [McWilliams et al., 2017] исследование берегов островов Фого, Ньюфаундленда и Лабрадора). По-видимому, «забивание» пластика под подвижные камни – это устойчиво наблюдающийся эффект.

Таким образом, для PP также характерно хрупкое растрескивание, а особенностью используемых одноразовых стаканов PP является анизотропия их разрушения под механическим воздействием камнями. Стоит отметить, что вытягивание изделий из листа пластика – довольно распространённая технология, применяемая не только для PP. При этом, однако, анизотропное поведение и самого материала PP также упоминается в публикациях (см., например, [Mehmood et al., 2012]).

Вспененный полистирол (EPS) – это довольно твёрдый, прочный, пенообразной структуры материал с закрытыми порами, изготовленный из предварительно вспененных гранул полистирола. Он имеет очень низкую плотность (в данном случае – 0.011 г/см³), поэтому в процессе перемешивания в смесителе он в основном держится на поверхности воды. Для эксперимента были выбраны стандартные строительные теплоизоляционные плиты толщиной 2 см, которые нарезались раскалённой нихромовой проволокой на кубики со стороной 2 см. Всего из 50 г использованного в эксперименте EPS получено около 600 таких кубиков (см. рис. 9.4.1г на с. 172). Уже после первых 3 ч перемешивания образцов с галькой наблюдались некоторые изменения формы макрообразцов: края кубиков стали более округлыми, в воде появились отдельные шарики, оторванные от краёв куба, а также части шариков, получившиеся на рёбрах при нарезании. Несмотря на очень высокую плавучесть, под водой среди гальки было обнаружено множество мелких частей и целых шариков EPS.

В целом макрообразцы разрушались довольно медленно, поверхность их становилась более гладкой, а углы и рёбра – скруглёнными; некоторые кубики оказались разорваны на части. Отдельные фрагменты EPS имели самые разнообразные формы, демонстрируя на разломах составляющие материал шарики разного размера. В конце эксперимента масса макрообразцов всё ещё составляла около 72.8% начальной массы EPS, при этом большая их часть имела в целом кубическую форму (рис. 9.4.1*г* на с. 172). Таким образом, высокая плавучесть EPS удерживает его частицы на поверхности воды, минимизируя дробление при перемещении гальки. Основной путь фрагментации макрообразцов из EPS – отрыв отдельных сферул.

9.4.2. Изменение массы и числа частиц микропластика со временем

Отсутствие общепринятых подходов характерно в настоящее время практически для всех аспектов изучения загрязнения окружающей среды пластиком. В частности, и количество МП может характеризоваться как его массой, так и числом частиц. Первый вариант удобен при оценках общих балансов поступления / фрагментации / накопления и в ряде задач численного моделирования. Однако в натурных наблюдениях чаще всего используется неконсервативная величина – количество частиц МП. Лабораторный эксперимент позволяет не только рассматривать оба параметра одновременно, но и найти связь между ними для каждого из исследуемых видов пластика.

Как описано выше, частицы классифицировались как МП, если они прошли через сито с размером ячеек 5 мм, но были задержаны одним из сит с меньшим размером ячеек – до 0.5 мм. Начальная масса макрообразцов LDPE, PS и PP составляла 200 г, EPS – 50 г. Для каждого вида пластика через каждые 3 ч эксперимента измеряли массу МП (0.5–5 мм) и считали количество частиц, задержавшихся на каждом из сит 0.5; 1; 1.5, ..., 5 мм. Полученные экспериментальные точки представлены на рисунке 9.4.2 вместе с аппроксимирующими их кривыми. Сами экспериментальные данные в табличной форме опубликованы в виде приложения к статье [Efimova et al., 2018а].

Результаты экспериментов показывают, что PS в твёрдой форме быстрее остальных рассмотренных полимеров разрушается до МП: его образцы были практически полностью фрагментированы между 21 и 24 ч эксперимента. Из образцов LDPE-плёнок за 24 ч эксперимента в класс МП конвертировано около 31% начальной массы; затем следует вспененный PS – фрагментировано в МП около 8% массы, и PP – менее 0.1% массы.

Экспериментальные данные о зависимостях массы и числа частиц МП от времени были аппроксимированы экспоненциальной, квадратичной и линейной функциями. Коэффициенты аппроксимаций были получены методом наименьших квадратов. Адекватность моделей была проверена методом ANOVA (*F*-тест). Из-за небольшого количества выборок для каждого эксперимента значимость для каждого коэффициента в полученных регрессионных формулах была дополнительно проверена



Рис. 9.4.2. Увеличение массы МП (*a*) (в процентах от начальной массы данного пластика) и количества частиц МП (б) с течением времени эксперимента для четырёх видов пластика. Дополнительные пунктирные оси справа задают масштаб для зависимостей, показанных пунктиром:

на панели (*a*) увеличенный – для массы МП РР; на панели (б) уменьшенный – для количества частиц МП PS. Для сравнения: данные и график для массы МП РР в одном масштабе с другими пластиками также показан на панели (*a*) треугольными маркерами / сплошной линией. Рисунок адаптирован из [Efimova et al., 2018a], Copyright © 2018 Efimova, Bagaeva, Bagaeva, Kileso and Chubarenko

с использованием *t*-критерия Стьюдента. В таблице 9.4.1 показаны результаты *F*-теста и *p*-уровня моделей для всех четырёх видов использовавшихся пластиков. Для *F*-теста представлены как полученное значение *F* для конкретной модели, так и критическое значение $F_{\rm крит}$ (для уровня значимости $\alpha = 0.05$). Незначимые по *F*-тесту коэффициенты perpeccuoнных моделей выделены серой заливкой. Лучшая модель для каждого вида пластика выделена жирным шрифтом (и показана на рис. 9.4.2*a*). При выборе наилучшего закона регрессии учитываются уровни значимости (*p*) *F*-значения дисперсионного анализа регрессии, средняя ошибка аппроксимации (*A*) и стандартная ошибка регрессии (*SE*).

Для описания процесса *генерации массы МП* лучшей моделью для экспериментальных данных по LDPE и PP может считаться экспоненциальная зависимость (*SE* = 3.73, *p* = 0.0035 и *SE* = 0.01, *p* = 0.0096 соответственно; здесь *SE* – стандартная ошибка регрессии, *p* – уровень значимости величины *F* – дисперсионного анализа зависимости). Для зависимости массы МП PS от времени квадратичная модель немного лучше (*SE* = 1.43, *p* = 0.001), чем экспоненциальная (*SE* = 7.53, *p* = 0.0036), однако они обе успешно проходят *F*-тест. Для массы МП EPS лучшей моделью является линейная зависимость (*SE* = 0.17, *p* = 2.86·10⁻⁸).

Таблица 9.4.1

Материал	<i>F</i> -тест		р-уровень		1 (1 00)	() ()	4.04		
	F	F _{crit}	для F	$a (\pm SE)$	$b(\pm SE)$	$c (\pm SE)$	A, %	SE	
Экспоненциальная модель (<i>y</i> = <i>ae</i> ^{bx})									
LDPE	38.01	7.71	0.0035	0.16±0.03	0.21±0.02		24.12	3.73	
PS	65.36	10.13	0.0039	1	0.25±0.01		8.67	7.53	
PP	34.98	10.13	0.0096	0.001±1.4·10 ⁻⁷	0.17±0.03		23.05	0.01	
EPS	63.62	5.99	0.00009	1.83±0.36	0.07±0.01		11.14	0.73	
Квадратичная модель ($y = ax^2 + bx + c$)									
LDPE	16.38	9.55	0.02	0.17±0.06	-3.77±1.79	20.922±12.67	106.38	4.04	
PS	941.95	19	0.001	0.5±0.04	-5.7±1.03	20.5±5.7	2.75	1.43	
PP	12.13	19	0.08	0.0005±1.68	-0.01±1.21	0.09±1.03	17.74	0.01	
EPS	873.06	5.79	4 •10⁻ ⁷	-0.002±0.001	0.37±0.03	0.7±0.2	2.2	0.15	
Линейная модель (y = ax + b)									
LDPE	8.35	7.71	0.04	1.4±0.49	-13.68±7.82		195.23	6.88	
PS	37.34	10.13	0.009	6.32±1.03	-42.6±13.16		62.24	9.81	
PP	13.36	10.13	0.04	0.005±0.001	-0.05 ± 0.02		40.76	0.01	
EPS	1325.74	5.79	2.86·10 ⁻⁸	0.31±0.01	0.99±0.13		3.3	0.17	

Результаты статистического анализа моделей зависимости массы МП от времени для лабораторного эксперимента по механической фрагментации различных видов пластика в лабораторном эксперименте^{*}

* Незначимые по F-тесту коэффициенты регрессионных моделей выделены серой заливкой. Лучшая модель для каждого вида пластика показана жирным шрифтом. Физически, линейная зависимость массы МП M от времени эквивалентна dM/dt = const, т.е. постоянной скорости генерации массы МП. Для EPS это хорошо отражает процесс фрагментации сначала до отдельных составляющих его пузырьков пены, размер которых попадает в диапазон размеров МП. Поскольку этот материал обладает высокой плавучестью, на него меньше воздействуют тяжёлые перекатывающиеся камни, и 24 часов эксперимента оказалось недостаточно, чтобы сделать вывод о дальнейшей фрагментации отдельных пузырьков. Однако можно предвидеть изменение линейной модели фрагментации EPS на дальнейших этапах, когда начнут массово разрушаться отдельные пузырьки.

Квадратичная модель для хрупкого твёрдого PS ($M \sim t^2$) соответствует увеличению скорости нарастания массы МП со временем, $dM/dt \sim t$, что, вероятно, связано с наблюдавшейся в эксперименте усталостью материала. Экспоненциальный закон роста массы МП со временем, по-видимому, указывает на то, что процесс фрагментации включает несколько механизмов износа материала, например разрыв при растяжении плюс поверхностное истирание для пластичного LDPE или постепенная медленная потеря эластичности с последующим растрескиванием для анизотропного PP. Разрушение по нескольким механизмам одновременно не только возможно, но и ожидаемо в реальных морских условиях.

Полученные результаты позволяют сделать некоторые полезные сравнительные оценки. Так, фрагментация 50% исходной массы макрообразцов до МП для PS / LDPE/ EPS в условиях эксперимента займёт около 15 / 28 / 29 ч. Что касается PP, то скорость его разрушения слишком низка и оценка времени его «полураспада» на основе 24-часового эксперимента вряд ли надёжна.

Применение этих результатов для оценки соответствующих временных интервалов и скорости фрагментации в естественных условиях непросто, потому что слишком много факторов влияет на механическое перемешивание в прибойной зоне пляжа. В первую очередь, это энергия и период волн, тип осадка, а также угол наклона берега и проницаемость пляжевых отложений. Использование периода обращения смесителя непосредственно в качестве периода поверхностных волн явно занижает оценку воздействия реальных морских условий, так как поверхностные волны с периодом 2 с определённо слишком слабы, чтобы катать гальку и перемешивать её с фрагментами пластика. В качестве нулевого приближения можно использовать количество циклов смесителя (см. рис. 9.4.3 на с. 181) как своего рода «безразмерное время» и пересчитать увеличение массы МП со временем, используя типичный период волны для данного региона (приложение такого подхода см. в § 9.5). Очевидно, что параметры эксперимента воспроизводят условия окружающей среды только с умеренной энергией волн, способных катать лишь некоторые гальки по поверхности пляжа. Установленный в смесителе уклон «поверхности пляжа» (около 1:2) также предполагает прототип с условиями низкой энергии волн: естественные обломочные пляжи имеют уклоны примерно от 1:4 до 1:10, с более крутыми склонами для более мягких внешних условий [Karter, Orford, 1993]. Для Балтийского моря, например, период волны может составлять около 5–6 с [Leppäranta, Myrberg, 2009], или примерно в три раза больше периода вращения в вышеописанных экспериментах. Таким образом, грубая оценка интенсивности механической фрагментации пластиковых объектов на частицы размерного класса МП в зоне прибоя с крупнозернистыми донными отложениями при достаточно умеренных ветроволновых условиях даёт около 2–4 суток для распада 50% массы PS и LDPE и 10% для EPS. Разрушение образцов из PP должно длиться намного дольше.

Количество частиц МП. Подавляющее большинство данных мониторинга загрязнения природных сред приводится не в интегральной массе, а в количестве частиц МП. Для максимально точного расчёта количества частиц МП эксперименты проводились с каждым видом пластика отдельно. Сортировка материала по размерам с помощью набора из девяти сит с разным размером ячеек (от 0.5 до 5 мм) проводилась каждые 3 ч. После промывки всего пластикового материала через сита количество частиц на каждом из них либо рассчитывалось напрямую (если оно не было слишком большим), либо оценивалось путём подсчёта частиц во взвешенной подвыборке. Полученное увеличение количества частиц МП со временем показано на рисунке 9.4.2*б* на с. 176, а результаты статистического анализа представлены в таблице 9.4.2. Наилучшие модели для количества частиц различных пластиков аналогичны тем, которые получены для увеличения массы: экспоненциальная зависимость для LDPE и PP (*SE* = 4.91, *p* = 0.004 и *SE* = 0.1, *p* = 0.0019 соответственно), квадратичный закон

Таблица 9.4.2

Материал	<i>F</i> -те <i>F</i>	СТ F _{крит}	<i>р-</i> уровень для <i>F</i>	a (± <i>SE</i>)	b (±SE)	c (±SE)	A, %	SE		
Экспоненциальная модель (<i>y</i> = <i>ae</i> ^{bx})										
LDPE	34.71	7.71	0.004	0.21±0.04	0.2±0.02		23.13	4.91		
PS	34.74	7.71	0.004	7.47±0.74	0.25±0.01		13.14	150.15		
PP	14.29	7.71	0.019	0.004 ± 0.0005	0.21±0.04		31.36	0.1		
EPS	49.48	5.99	0.0004	6.32±0.36	0.05±0.007		9.9	1.67		
Квадратичная модель ($y = ax^2 + bx + c$)										
LDPE	16.27	9.55	0.02	0.21±0.07	-4.81±2.27	26.67±16.06	104.3	5.12		
PS	227.26	9.55	0.0005	5.22±0.8	-70.18±21.7	262.51±133.8	8.17	43.69		
РР	20.63	9.55	0.018	0.001±0.001	-0.01±0.04	0.02±0.3	24.81	0.07		
EPS	374.86	5.79	4·10 ⁻⁶	-0.015±0.004	1.03±0.11	3.16±0.63	2.28	0.45		
Линейная модель (y = ax + b)										
LDPE	8.24	7.71	0.05	1.77±0.62	-17.27±9.92		191.67	8.73		
PS	35.72	7.71	0.004	70.62±11.82	-550.99±170.62		116.18	148.29		
РР	36.81	7.71	0.004	0.03±0.005	-0.31±0.09		58.14	0.07		
EPS	232.75	5.99	5.10 -6	0.63±0.04	5.12±0.63		5.61	0.81		

Результаты статистического анализа моделей зависимости числа частиц МП от времени перемешивания разных видов пластика с морской галькой в лабораторном миксере*

* Незначимые по *F*-тесту коэффициенты регрессионных моделей выделены серой заливкой. Лучшая модель для каждого вида пластика показана жирным шрифтом. для твёрдого PS (*SE* = 43.69, *p* = 0.0005); для EPS квадратичное и линейное уравнения регрессии близки (*SE* = 0.45, *p* = 4·10⁻⁶ и *SE* = 0.81, *p* = 5·10⁻⁶ соответственно). В целом количество частиц МП LDPE / PS / PP / EPS, образовавшихся через 24 ч, оценивается как $3.6 \cdot 10^4$ / $1.1 \cdot 10^6$ / $5.5 \cdot 10^2$ / $2.0 \cdot 10^4$ шт. соответственно. Важно при этом, что общая масса твёрдого PS уменьшилась во время эксперимента до 82% от начальной массы, т.е. около 18% массы материала фрагментировано до частиц размером менее 0.5 мм.

Для удобства дальнейшего использования на рисунке 9.4.3 показаны те же данные, что и на рисунке 9.4.2, представленные в виде зависимости от количества оборотов миксера, которые можно рассматривать как число периодов волн, характерных для места наблюдения. По вертикальным осям масса получаемого МП дана в процентах от начальной массы материала, а количество образовавшихся частиц МП пересчитано на 1 кг данного вида пластика. В таблицах 9.4.3 и 9.4.4 приведены результаты статистического анализа трёх предполагаемых моделей. Далее в таблице 9.4.5 обобщены лучшие модели из таблиц 9.4.3 и 9.4.4.

Предложенные эмпирические зависимости, приведённые в таблице 9.4.5, справедливы только для новых материалов и применимы в течение определённого периода времени. Он начинается примерно с 5 тыс. циклов, что эквивалентно примерно 3 ч лабораторного эксперимента или примерно 9 ч фрагментации в зоне прибоя под

Таблица 9.4.3

Материал	<i>F</i> -тест		р-уровень				4.04	<u>ar</u>	
	F	$F_{\rm kput}$	для F	$a (\pm SE)$	$b(\pm SE)$	$C(\pm SE)$	A, %	SE	
Экспоненциальная модель ($y = ae^{bx}$)									
LDPE	45.4	7.71	0.0025	0.15±0.03	1.16±0.11		22.66	3.44	
PS	65.36	10.13	0.0039	1	1.37±0.07		8.67	7.53	
PP	34.98	10.13	0.0097	0.001±0.0001	0.92±0.18		23.05	0.008	
EPS	63.62	5.99	0.0002	1.83±0.35	0.39±0.04		11.14	0.73	
Квадратичная модель ($y = ax^2 + bx + c$)									
LDPE	20.45	9.55	0.018	5.1±1.57	-21.18±8.9	21.08±11.41	103.88	3.65	
PS	941.95	19	0.001	15.46±1.32	-34.68±4.74	20.5±5.7	2.75	1.43	
PP	12.13	19	0.07	0.01±0.009	-0.07±0.06	0.09±0.09	17.74	0.01	
EPS	873.06	5.79	4·10 ⁻⁶	-0.07±0.04	2.05±0.19	0.7±0.2	2.2	0.15	
Линейная модель (y = ax + b)									
LDPE	8.56	7.71	0.04	7.92±2.71	-14.07±7.85		201.64	6.82	
PS	37.34	10.13	0.009	35.09±5.74	-42.6±13.16		62.24	9.81	
PP	13.36	10.13	0.04	0.03±0.007	-0.05±0.02		40.76	0.01	
EPS	1324.74	5.79	2.86.10-8	1.73±0.05	0.99±0.13		3.25	0.17	

Результаты статистического анализа моделей зависимости массы МП от безразмерного времени эксперимента*

* Незначимые по *F*-тесту коэффициенты регрессионных моделей выделены серой заливкой. Лучшая модель для каждого вида пластика показана жирным шрифтом.




Рис. 9.4.3. Зависимость от количества «волновых периодов» (*a*) массы (в процентах от начальной массы данного пластика) и (б) количества частиц МП, образовавшихся из 1 кг образцов макроразмера для четырёх видов пластика. Дополнительные оси справа задают масштабы для зависимостей, показанных пунктиром:

а – увеличенный – для массы МП РР (показан также и в одном масштабе с остальными); *б* – уменьшенный – для количества частиц МП РS

Рисунок адаптирован из [Efimova et al., 2018а], Copyright © 2018 Efimova, Bagaeva, Bagaev, Kileso and Chubarenko

Таблица 9.4.4

Результаты статистического анализа моделей зависимости числа частиц МП от безразмерного времени эксперимента*

Мате-	<i>F</i> -те	СТ	р-уровень	a (+CT)	$h (\pm CT)$		4.07	CE
риал	F	F _{крит}	для F	a (±SE)	$D(\pm SE)$	$\mathcal{C}(\pm \mathcal{S} E)$	A, %	SE
Экспоненциальная модель (<i>y</i> = <i>ae^{bx}</i>)								
LDPE	34.71	7.71	0.004	1	1.13±0.12		23.13	24.54
PS	34.67	7.71	0.004	37.31±2.05	1.37±0.08		13.15	751.27
PP	14.28	7.71	0.019	0.02±0.003	1.19±0.21		31.36	0.51
EPS	49.48	5.99	0.0004	126.38±2.77	0.29±0.04		9.9	33.47
Квадратичная модель ($y = ax^2 + bx + c$)								
LDPE	16.27	9.55	0.02	32.69±11.14	-133.51±63.05	133.36±80.3	104.3	25.61
PS	227.27	9.55	0.0005	804.7±122.61	-1949.26±603.67	1312.24±668.74	8.17	218.45
PP	20.63	9.55	0.018	0.21±0.18	-0.34±1.09	0.12±1.52	24.81	0.33
EPS	374.86	5.79	4·10 ⁻⁶	-8.97±2.4	113.94±11.95	63.22±12.66	2.28	9.07
Линейная модель (y = ax + b)								
LDPE	8.24	7.71	0.045	49.21±17.14	-86.35±49.6		191.67	43.64
PS	35.72	7.71	0.0039	1961.55±328.22	-2754.93±853.09		116.25	741.45
PP	36.81	7.71	0.004	0.91±0.15	-1.56 ± 0.47		58.14	0.34
EPS	232.75	5.99	5.01·10 ⁻⁶	70.33±4.61	102.46 ± 12.57		5.61	16.13

* Незначимые по *F*-тесту коэффициенты регрессионных моделей выделены серой заливкой. Лучшая модель для каждого вида пластика показана жирным шрифтом.

Таблица 9.4.5

Наилучшие модели разрушения для различных видов пластика по результатам статистического анализа*

Материал	Масса МП, $M_{\%}$	Количество частиц МП, N (в тыс. шт.)
	Средняя ошибка аппроксимации, А, %	Средняя ошибка аппроксимации, А, %
LDPE	$M_{_{96}} = 0.15 \ e^{1.16 \ n}$	$N = e^{1.13 n}$
	A = 23 %	A = 23 %
PS	$M_{_{96}} = 15.46 \ n^2 - 34.68 \ n$	$N = 804.7 n^2 - 1946.26n$
	A = 3 %	A = 8 %
РР	$M_{_{\%}} = 0.001 \ e^{0.92 \ n}$	$N = 0.02 \cdot e^{1.19n}$
	A = 23 %	A = 31 %
EPS	$M_{\%} = 1.73 \ n + 0.99$	N = 70.33n + 102.46
	A = 3 %	A = 6 %

* Зависимости массы частиц МП (0.5–5 мм), выраженной в процентах от начальной массы, и количества частиц МП (в тысячах штук), получаемых из 1 кг материала данного вида пластика, от безразмерного времени эксперимента *n* (количества оборотов смесителя в эксперименте или количества «периодов волны» в натурных приложениях, умноженного на 10^{-4}).

волнами с периодом 6 с умеренной амплитуды. Верхний предел применимости моделей определяется условием достаточности крупных объектов для продолжения процесса фрагментации. Единственным материалом, перешедшим этот верхний предел в ходе экспериментов, был твёрдый PS: после 18 ч фрагментации, когда только 11.5% от исходной массы PS оставались в виде крупных фрагментов, скорость роста массы МП начала снижаться. Таким образом, верхняя граница области применимости моделей по времени может быть сформулирована следующим образом: приближения действительны до тех пор, пока масса крупных объектов составляет не менее 15% от массы пластика, изначально доступного для фрагментации. Для реальных приложений к фрагментации пластика в прибойной зоне пляжа и для задач численного моделирования это ограничение разумно сочетать с внешним поступлением более крупных пластиковых объектов в зону прибоя.

9.4.3. Связь массы и числа частиц микропластика для разных видов пластика

Лабораторный эксперимент даёт возможность построить корреляцию между массой и числом частиц, что представляет значительный интерес как для наблюдений, так и для численного моделирования. Для всех видов использованных в экспериментах пластиков и масса, и количество частиц растут со временем по аналогичным законам, предполагая близкую к линейной зависимость между этими переменными (рис. 9.4.4). Этот результат на самом деле удивителен и его нельзя было предвидеть заранее: распределение частиц по размеру различно для разных пластиков, в то время как в одной и той же массе количество мелких частиц больше. Полученные по данным экспериментов линейные приближения приведены на рисунке 9.4.4, а статистическая значимость коэффициентов подтверждена результатами проведения *F*-теста (табл. 9.4.6).

В таблице 9.4.7 представлены аналитические зависимости между долей массы пластика, преобразованной в МП, и количеством образовавшихся частиц МП. Эти соотношения неявно содержат зависимость от продолжительности процесса фрагментации (см. таблицу 9.4.5): они показывают, сколько частиц МП будет получено, когда определённый процент макрообразцов данного материала будет фрагментирован.

Таблица 9.4.6

Параметры линейной модели зависимости между массой и количеством частиц МП*

Материал	a (±SE)	р-уровень	<i>b</i> (±SE)	<i>р</i> -уровень для	р-уровень для
		для <i>а</i>		b	<i>F</i> -теста
LDPE	167.88±0.18	8.531·10 ⁻¹²	0.02±0.01	0.16	8.53·10 ⁻¹²
PS	20.84±1.87	0.0015	5.03±3.53	0.25	0.0015
PP	24.82±4.87	0.015	-0.001±0.008	0.87	0.015
EPS	24.12±1.03	4.04 ·10 ⁻⁷	-1.41±0.3	0.003	4.04.10-7

* Незначимые коэффициенты выделены серой заливкой.

Таблица 9.4.7

Соотношение между массой МП (0.5–5 мм), выраженной в процентах от начальной массы данного вида пластика, и количеством частиц МП (в млн шт.), образованных из 1 кг материала*

LDPE	<i>М</i> (в %) = 164.88 <i>N</i> (в млн шт.)		
	A = 0.66 %		
PS	M (в %) = 20.84 N (в млн шт.)		
	<i>A</i> = 26.38 %		
PP	<i>М</i> (в %) = 24.82 <i>N</i> (в млн шт.)		
	<i>A</i> = 37.11 %		
EPS	<i>М</i> (в %) = 24.12 <i>N</i> (в млн шт.) – 1.41		
	<i>A</i> = 4.71 %		

* А – средняя ошибка аппроксимации.

В частности, из уравнений рисунка 9.4.4 и таблицы 9.4.7 следует, что из некоторой массы твёрдого PS образуется в восемь раз больше частиц МП, чем из такой же массы LDPE. При построении аппроксимации для твёрдого PS мы исключили данные последних стадий его фрагментации (21 и 24 ч): быстрое снижение скорости роста массы МП предполагает, что в эксперименте начинает сказываться недостаток макрообразцов для фрагментации. Для PP полученные данные охватывают только начальные стадии фрагментации; однако для некоторых приложений найденная связь может быть полезной. Для EPS, в отличие от других полимеров, имеет значение также и свободный член уравнения линейной регрессии *b*; это может быть признаком того, что фрагментация этого материала на отдельные сферулы начинается с некоторой задержкой. Приближения применимы для полной массы МП более 1 г.

Таким образом, в результате второй серии экспериментов удалось предложить зависимости от времени массы и количества частиц МП, образовавшихся из определённой массы макрообразцов [Efimova et al., 2018]. В совокупности результаты двух серий экспериментов обеспечивают оба вида параметризации, необходимые для численного моделирования процесса механической фрагментации макропластика (и генерации вторичного МП) на береговой линии: (1) нарастание по времени массы и количества частиц МП, возникающих при фрагментации широко используемых видов пластика – LDPE, PP, PS и EPS [Efimova et al., 2018], и (2) вариации (по пространству) интенсивности генерации МП на берегах, покрытых наиболее типичными типами пляжевых отложений – песком, гранулами, мелкой или крупной галькой [Chubarenko et al., 2020а]. Предложенные основные зависимости позволяют кроме этого учитывать и некоторые свойства поверхностных волн и, таким образом, применимы для различных океанических или морских побережий, сезонов или конкретных событий.





Рисунок адаптирован из [Efimova et al., 2018а], Copyright © 2018 Efimova, Bagaeva, Bagaev, Kileso and Chubarenko

Старение и механический износ материалов – сложные процессы, результаты которых зависят от многих факторов, включая, конечно, свойства исследуемого материала [Lancaster, 1969; Viswanath, Bellow, 1995]. Механические свойства полимеров и разрушающих их осадков очевидно влияют на процесс изнашивания и фрагментации пластиков, при этом растрескивание материала более свойственно жёстким полимерам, накопление усталости и разрыв при растяжении – более эластичным, а нарастающие деформации и разрыв – более пластичным [Lancaster, 1969]. Учитывая широкий спектр полимеров, разнообразие их свойств из-за используемых при производстве добавок, изменчивость условий окружающей среды, понимание и описание процессов механической фрагментации пластиков и генерации МП в морской среде потребует огромных усилий.

§ 9.5. От лабораторного эксперимента к приложениям

В условиях практически полного отсутствия натурных данных о механической фрагментации пластиков в прибойной зоне, применение результатов проведённых экспериментов к количественным оценкам в реальных ситуациях представляется преждевременным. Тем не менее в анализе общих закономерностей и проведении сравнительных оценок полученные результаты дали ряд важных выводов, которые и представлены в этом параграфе.

9.5.1. Структура функции источника частиц микропластика в прибойной зоне моря

Процесс механической фрагментации пластика в прибойной зоне моря зависит как в целом от характеристик собственно взаимодействующих субстанций – пластика, осадка и волнения, так и от многих конкретных деталей и внешних условий (например, «возраст» пластика, его удержание в зоне прибоя, гранулометрический состав осадка и его проницаемость для набегающих волн, температура окружающей среды и т.д.). Упрощая описание до учёта только основных факторов, из общих соображений можно предположить [Чубаренко и др., 2019], что масса МП, $M_{\rm MP}(x, t)$, образовавшегося в некоторой точке x (вдоль побережья) в момент времени t из-за механической фрагментации в зоне прибоя, зависит от количества доступного для разрушения крупного пластика, M(x, t), энергии перемешивания (т.е. энергии волн), $E_w(x, t)$, и «эффективности» конкретного осадка прибойной зоны во фрагментации пластика, $k_{\rm sed}(x)$:

$$M_{\rm MP}(x,t) \sim M(x,t) E_{\rm w}(x,t) k_{\rm sed}(x).$$

(То же верно и для числа *N* полученных частиц МП: выше было показано, что *M* и *N* прямо пропорциональны.)

Для более конкретных ситуаций, количество пластика, доступного для фрагментации (а также распределение видов пластика, если это необходимо учесть), можно оценить на основе статистических данных производства пластиков для региона или данных мониторинга, например, по туристической деятельности. Энергию волн $E_{w}(x, t)$ удобно характеризовать высотой преобладающих волн (significant wave height): $E_{w}^{''}(x, t) \sim H_{sw}^{-2}$ [Gill, 1982]. Даже если сами волны модифицируются у берегов, их энергия связана с высотой преобладающих волн на некотором расстоянии от берега, что можно использовать для сравнительного анализа. Высота преобладающих волн в настоящее время часто определяется измерениями или прогнозами волнения, доступна в данных реанализа, что в этом случае очень удобно для приложений. И последняя переменная – «эффективность» данных пляжевых отложений для фрагментации пластика – следует из приведённых выше экспериментов. Таким образом, мгновенная масса МП, образующегося путём механической фрагментации на определённой части пляжа длиной L, покрытой определённым типом наносов, в пространственно однородном волновом поле, характеризующемся высотой преобладающих волны H_{sw} может быть выражается следующим образом:

$$M_{\rm MP}(L,t) = K M(t) H_{\rm SW}^2(t) k_{\rm sed} L, \qquad (9.5.1)$$

где K – размерный коэффициент пропорциональности. Он также может включать влияние на механическую фрагментацию других возможных факторов, которые здесь не учитываются, таких как, например, ускорение разрушения из-за УФ-старения или реальное время пребывания макрообъектов в зоне прибоя.

Следовательно, чтобы оценить изменения во времени массы генерируемого МП в течение определённого периода времени, необходимо знать вариации массы пластика, доступного для фрагментации M(t), и вариации высоты преобладающих волны $H_{sw}(t)$ в течение этого периода. Для интегральных долгосрочных оценок M(t), помимо данных мониторинга или оценки производственной / антропогенной нагрузки в данной области, можно использовать экспериментально полученные зависимости $P_i(t)$ [Efimova et al., 2018] для разных видов пластика (здесь *i* обозначает PS, PP, LDPE, EPS). Тогда

$$M(t) = M_{0i}(L) P_i(t),$$

где $M_{0i}(L)$ – масса макропластика определённого вида, доступная для фрагментации в данном месте, а $P_i(t)$ – скорость изменения во времени массы конкретного вида пластика [Efimova et al., 2018].

Включение члена $H_{sw}(t)$ в формулу (9.5.1) связывает процесс фрагментации с изменчивостью внешних условий окружающей среды. Ниже мы рассмотрим несколько наглядных примеров применения зависимости (9.5.1), которые приводят к довольно важным выводам и дают практически полезные сведения о результатах механической генерации МП в зоне прибоя.

9.5.2. Анализ чувствительности зависимости к изменчивости входных параметров: каменистый мыс в окружении песчаных пляжей

Диапазоны изменчивости параметров в соотношении (9.5.1), не относящихся к характеристикам пластика, т.е. волн, осадков, протяжённости береговой линии (*L*), зависят от региона и конкретного рассматриваемого случая. Чтобы оценить чувствительность результата к их вариациям, рассмотрим в качестве примера береговую линию юго-восточной части Балтийского моря [Чубаренко и др., 2019]. На рисунке 9.5.1*a*BK показана карта региона, имеющего довольно типичную структуру побережья: выдающийся в море Самбийский полуостров со скалистыми клифами и каменистыми/галечными пляжами вблизи мыса Таран и протяжёнными песчаными пляжами Вислинской и Куршской кос к югу и северу от него. Средняя климатическая высота преобладающих волн (по [Räämet, Soomere, 2010]) показана изолиниями; она используется для расчёта относительной интенсивности генерации МП на берегах, покрытых различным осадком (крупная и мелкая галька, гранулы, песок, см. рис. 9.5.1*б*BK).

Описанные выше лабораторные эксперименты показали, что в среднем для всех рассмотренных видов пластика крупногалечный пляж примерно в 100 раз более эффективен во фрагментации пластика, чем песчаный. Таким образом, при одинаковых волновых условиях галечный пляж протяжённостью 1 км и песчаный пляж протяжённостью 100 км производят примерно одинаковую массу / количество частиц МП (из одинакового количества пластика, доступного для фрагментации). В частности, галечные пляжи вокруг мыса Таран на Самбийском полуострове имеют длину около 10 км, и они генерируют в пять раз больше МП, чем все другие (песчаные) пляжи региона (длиной около 200 км, см. рис. 9.5.1*а*ВК). Эта сравнительная оценка действительна не только для климатических волн, но и для ситуаций слабых и умеренных волн, когда волнение примерно одинаково на северном и западном побережье: основную роль играет изменчивость характеристик материала пляжа.

Чувствительность результата (9.5.1) к естественному изменению высоты преобладающих волн ещё больше, так как H_{sw} входит в уравнение во второй степени. Если снова взять юго-восточную часть Балтийского моря в качестве примера некоторых типичных природных условий, то в летний период значение H_{sw} в регионе – около 0.3 м, а во время осенне-зимних штормов может она может возрасти до 9 м [State and Evolution ..., 2008]. Их отношение составляет около 30, что приводит к увеличению энергии волны в 900 раз. Заметим, что обычно в естественной среде обломочные берега наблюдаются именно в областях с более высокой волновой активностью, поэтому эти два эффекта часто сочетаются: такие берега более разрушительны для пластика и из-за грубости отложений, и из-за более сильного волнения. Эта картина видна и в примере с мысом Таран: *H*_{sw} выше там, где отложения крупнее (см. рис. 9.5.1ВК). Применяя формулу (9.5.1) к условиям данного региона Балтийского моря, можно получить следующую ориентировочную оценку: галечный пляж протяжённостью 1 км должен производить за время однодневного экстремального шторма (*H*_{sw} = 9 м) столько же МП, сколько и песчаный пляж протяжённостью 100 км при слабом / умеренном волнении во время трёх летних месяцев (при условии, что одинаковое количество пластика доступно для фрагментации на сравниваемых пляжах в течение всего времени этого концептуального эксперимента). Эти оценки подтверждают вывод [Eriksson, Burton, 2003; Thiel et al., 2013]: обломочные берега во время штормов – наиболее значительные источники вторичного МП в морской среде. Заметим, что антропогенное загрязнение (т.е. наличие макропластика для фрагментации на балтийских пляжах) варьируется только на один порядок величины [Haseler et al., 2018; Schernewski et al., 2018; Chubarenko et al., 2019]. Это очередной раз подтверждает, что природные воздействия гораздо более важны для формирования картины загрязнения частицами МП в прибрежной зоне моря, чем распределение антропогенной нагрузки [Chubarenko et al., 2018b].

На относительную эффективность фрагментации в прибойной зоне в регионах, где соседствуют различные типы пляжей, должны влиять и прибрежные течения. Они обеспечивают вдольбереговой перенос и перераспределение макропластика, периодическое выбрасывание его на берег (например, см. [Chubarenko, Stepanova, 2018]). Анализ датированных пластиковых предметов, найденных после штормов на пляжах Юго-Восточной Балтики, указывает на время их пребывания в море до нескольких лет, что очевидно существенно больше, чем время их фрагментации в случае, если бы они находились в прибойной зоне. То есть любой пластиковый объект в течение длительного времени его «жизни» в прибрежной зоне моря (как в воде, так и на пляже) должен встречаться с разными типами осадков берегов региона до полной фрагментации на каком-то из них. Протяжённые галечные пляжи в такой ситуации окажутся менее эффективными по сравнению со случаем, когда они окружены песчаными (не галечными) берегами: последние будут фрагментировать как свой «собственный» пластик, так и уже частично изношенный, перенесённый с близлежащих участков песчаного пляжа. Таким образом повышается вероятность окончательной фрагментации пластиковых объектов именно на галечных пляжах, в то время как соседние песчаные пляжи будут менее эффективны по сравнению не только с галечными, но и с песчаными пляжами в районе, где нет берегов с более грубыми наносами. В частности, например, песчаные пляжи на юго-востоке Балтийского моря с единственным скалистым мысом между ними (см. рис. 9.5.1*a*ВК) производят больше МП (на единицу длины берега), чем песчаные пятна между скалами на северо-западных берегах Балтики.

В более общем контексте эти оценки подчеркивают очень существенную роль берегов, покрытых обломочным материалом, и каменистых мысов в формировании картины загрязнения океана частицами МП [Debrot et al., 1999; Convey et al., 2002; Eriksson, Burton, 2003; Thiel et al., 2013; McWilliams et al., 2017].

9.5.3. Изменение интенсивности генерации массы микропластика со временем: развитие шторма

Одновременный учёт характеристик разных видов пластика, различных пляжевых отложений и изменений высоты преобладающих волн в уравнении (9.5.1) приводит к довольно сложной картине генерации МП со временем и по пространству (вдоль берега). Это хорошо видно на примере анализа модельной ситуации развития шторма, представленном в этом разделе. В данном случае необходимо использовать результаты обеих серий лабораторных экспериментов. В приводимых далее оценках скорость роста массы МП со временем перемешивания (точнее – с числом волновых периодов) рассчитывается в соответствии с зависимостями, характерными для каждого вида пластика ([Efimova et al., 2018а], см. § 9.4), а эффективность фрагментации для пляжевых отложений разных типов $E_{_{\rm KP,r}}/E_{_{\rm M,r}}/E_{_{\rm rp}}/E_{_{\rm n}}$ (крупная галька, мелкая галька, гранулы, песок соответственно) соотносятся как 100 / 23.3 / 2.7 / 1, как показано в [Chubarenko et al., 2020а], см. § 9.3 (п. 9.3.2).

Рассмотрим четыре участка береговой линии одинаковой длины L, каждый из которых покрыт отложениями одного из рассматриваемых типов осадка (крупная или мелкая галька, гранулы, песок). Все они находятся под воздействием одинакового волнения, причём изменение высоты преобладающих волн со временем $H_{sw}(t)$ следует синусоидальному закону

$$H_{\rm SW}(t) = H_{\rm max} \sin \left(2\pi/T_{\rm s} t \right)$$

в течение первой половины его периода (см. рис. 9.5.2*a*ВК). Здесь $H_{\rm SW}$ и $H_{\rm max}$ выражены в метрах, а $T_{\rm s}$ и *t* – в секундах. Будем считать, что длительность модельного шторма соответствует синоптическому масштабу времени 5 дней, т.е. период синусоиды составляет $T_{\rm s}$ = 10 сут. Максимальную высоту преобладающих волн $H_{\rm max}$ выберем равной 8 м: это соответствует развитому волнению при скорости ветра более 30 м/с, характерной для сильного шторма в юго-восточной части Балтийского моря. Важно для дальнейших расчётов, что в Балтийском море высота преобладающих волн связана с их периодом [State and Evolution..., 2008, p.161] соотношением

$$T(t) = 3.59\sqrt{H_{\rm SW}(t)}$$
 (9.5.2)

В качестве начального условия для пластика на береговой линии принимается предположение, что вдоль каждого из типов берега равномерно распределены равные массы *M*(0) макрообразцов каждого из четырёх видов пластика (PS, PP, LDPE и EPS). Масса макрообразцов определённого вида пластика уменьшается со временем за счёт роста массы МП согласно зависимостям, полученным в [Efimova et al., 2018а] (см. табл. 9.4.3 на с. 180), и рост массы произведённого МП (определённого вида) прекращается, когда разрушено 100% массы данного вида пластика.

Как следует из таблицы 9.4.3 (см. с. 180), нарастание массы МП всех видов в лабораторном эксперименте хорошо описывается экспоненциальными законами:

PS:
$$M_{\%} = e^{1.37 n}$$
, PP: $M_{\%} = 0.001 e^{0.92 n}$,
LDPE: $M_{\%} = 0.15 e^{1.16 n}$, EPS: $M_{\%} = 1.83 e^{0.39 n}$, (9.5.3)

где *п* играет роль безразмерного времени: это число оборотов миксера в эксперименте или количество периодов волн в натурных приложениях (делённое на 10⁴ для удобства математического представления). Поскольку более высокие волны имеют бо́льшие периоды, длительность процесса разрушения пластиков в анализируемой ситуации больше, чем в лабораторном эксперименте. Выбор именно экспоненциальных моделей разрушения для всех видов пластика (хотя они и не являются лучшими для PS и EPS по статистическим критериям, см. таблицу 9.4.5 на с. 182) обусловлен стремлением к единообразию в анализе сложной картины фрагментации при развитии шторма. Заметим, что экспоненциальные уравнения аппроксимации лабораторных данных (см. табл. 9.4.3 на с. 180) также успешно удовлетворяют проведённым статистическим тестам для всех видов пластика, т.е. хорошо описывают экспериментальные данные и вполне могут использоваться. Таким образом, масса макрообразиов каждого вида пластика уменьшается со временем специфическим образом для каждого вида пластика и для каждого типа пляжа. Дополнительной массы на пляжах во время модельного эксперимента не прибавляется. Анализируются скорости образования массы МП, $M_{\rm MII}(t)$, т.е. производные функций (9.5.3) по времени, которые также имеют экспоненциальный характер роста со временем.

Анализ полученных решений по интенсивности генерации массы МП (т.е. по скорости образования массы новых частиц МП, выражаемой в единицах массы вновь образованного МП в час, см. рис. 9.5.2ВК) направлен в первую очередь на выявление *принципиальных* особенностей: характера изменения во времени интегральной (суммарной для всех видов пластика) массы производимого МП, зависимости картины от параметров внешнего воздействия (волнения) и типа пляжевых отложений. Применение результатов к конкретным ситуациям на реальных пляжах требует дальнейших натурных наблюдений, и основные ограничения данной модельной постановки обсуждаются ниже.

Результаты вычисления зависимости массы вновь образующегося МП от времени приведены на рисунке 9.5.2(б-г)ВК. Для более наглядного представления процесса на панели (б) показан характер изменения производимой массы МП (каждого из четырёх видов по отдельности и их суммы) для пляжа, покрытого крупной галькой, под действием волн постоянной высоты (T = 2 с – как и в лабораторном эксперименте, *H*_{сw} = 0.3 м, уравнение (9.5.2)). Из-за заметно различающихся свойств пластиков генерация МП имеет очевидный пилообразный характер, с пиками, обусловленными фрагментацией каждого конкретного вида пластика, и мгновенным падением генерации, когда 100% этого конкретного пластика уже разрушено. Как и следует из экспериментальных зависимостей (9.5.3), твёрдый PS полностью фрагментируется примерно за 18 ч, LDPE – за 31 ч, PP – за 57 ч, EPS – за 69 ч (значения показаны над соответствующими пиками на рисунке 9.5.26 ВК). Сравнение случаев умеренной волновой нагрузки (H_{sw} = 0.3 м, рис. 9.5.26ВК) и штормовой ситуации (рис. 9.5.26ВК) для крупногалечного пляжа показывает, что при шторме пики появляются раньше по времени (интегральная кривая панели (б) повторена на панели (в)). Очевидно, что если все условия нашего идеализированного подхода выполняются в природе, то большинство пластиковых предметов в прибойной зоне будут разрушены до МП уже в течение первого дня (развития) шторма, задолго до того, как он достигнет своей максимальной мощности (здесь 60 ч).

Расчёты для случая фрагментации при шторме на различных типах пляжей (рис. 9.5.2*г*ВК) подтверждают, что генерация МП сохраняет свой пилообразный характер и возникновение пиков связано с различной скоростью фрагментации разных видов пластика. Очевидно, что на реальных пляжах присутствует значительно боль-

ше видов пластика, причём макропластик уже находится на разных стадиях старения/фрагментации, так что пики должны быть и более сглажены, и наложены друг на друга. Тем не менее, (1) в лабораторных экспериментах и модельных оценках участвовали наиболее распространённые виды пластика, составляющие уверенно более 50% загрязнения в морской среде, а (2) расчётная продолжительность процесса до полной (100%) фрагментации новых материалов в МП составляет всего лишь порядка первых десятков часов в штормовых условиях даже для песчаных пляжей. Поэтому пилообразный характер генерации МП с существенным его уменьшением к концу шторма следует ожидать и на реальных пляжах.

Интересны некоторые особенности картины загрязнения в случае сценария развития шторма для пляжей с различными видами наносов (рис. 9.5.2*г*ВК). Во-первых, вполне логично, что чем крупнее осадок, тем раньше наблюдается пиковая скорость генерации МП всех видов пластика; пики из-за фрагментации LDPE и EPS сливаются воедино на всех видах пляжей. Во-вторых, максимальная интенсивность генерации МП (первые пики) для крупногалечных и песчаных пляжей отличается довольно незначительно – всего в 2.5 раза: это связано с тем, что в нашей задаче H_{sw} увеличивается со временем и оказывается вдвое больше, когда реализуется первый пик фрагментации на песчаном пляже. По графикам на рисунке 9.5.2*г*ВК можно заметить, что к концу пятидневного шторма (120 ч) на крупногалечном пляже не осталось никакого макропластика, а на песчаном пляже всё ещё сохранилось небольшое количество макрообразцов из PP.

При пилообразном характере генерации новых частиц МП зависимость от времени его общей интегральной массы имеет вид растущей функции с перемежающимися участками быстрого роста массы МП (при максимальных скоростях генерации какого-либо вида пластика) и её относительной стабилизации (между пиками и после разрушения всего макропластика).

В применении к натурным ситуациям, без сомнений можно принять выводы о пилообразном характере генерации МП, более быстрой фрагментации при высоких волнах и на крупнозернистых осадках. Но к полученным временным интервалам при развитии процесса фрагментации в естественных условиях следует относиться с осторожностью. За точку отсчёта в приведённых выше расчётах взят период обращения лабораторного миксера (2 с), однако в реальности период 2 с имеют (в Балтийском море) волны высотой около 0.3 м, которые обеспечивают определённо более энергичное перемешивание в прибойной зоне, чем то, что наблюдалось в лабораторным миксере. Таким образом, реальные морские волны должны быть даже более эффективными для фрагментации пластика, чем это следует из наших модельных оценок, особенно учитывая, что реальный пластик на побережье (в отличие от лабораторного) уже несёт следы старения и разрушения. С другой стороны, пластики в лабораторном миксере находились «в зоне прибоя» постоянно, в то время как в естественных условиях это не так: штормовые волны могут как уносить и пластик, и осадки с пляжа, так и возвращать их обратно [Chubarenko, Stepanova, 2018], и пока ещё далеко не ясно, как долго пластик может находиться собственно в зоне прибоя. Поскольку и в водной толще, и на пляже разрушение пластика идёт гораздо медленнее, это должно привести к увеличению времени фрагментации по сравнению с полученными оценками. Поэтому на этом

этапе можно утверждать только, что *если бы пластик всё время находился в зоне прибоя*, то шторма эффективно разбивали бы макрообъекты (и переводили их в класс МП) на пляжах с любым типом отложений. Тем не менее длительность периодов полной механической фрагментации пластиков в прибойной зоне имеет тот же порядок величины, что и типичные штормовые события, т.е. мы имеем дело с процессами *синоптического масштаба времени*, что намного быстрее, чем может обеспечить любой другой механизм фрагментации пластика в окружающей среде.

9.5.4. Масса и количество частиц микропластика: применение к данным по Мировому океану

Единственными данными, доступными в настоящее время для практической оценки поступления пластика в морскую среду, являются статистические данные о производстве пластмасс и среднем количестве неутилизированных пластиковых отходов; оба обычно выражаются в единицах массы. При этом данные мониторинга загрязнения пластиком и МП вод, пляжевых или донных отложений обычно представляются в количестве частиц на литр или килограмм сухого веса. Эта несогласованность создаёт дополнительные проблемы и для численного моделирования: модели, как правило, используют консервативные физические параметры (например, общую массу), в то время как их калибровка возможна только путём сравнения с данными мониторинга, выраженными в количестве частиц МП, что является неконсервативной величиной. Лабораторный эксперимент в этом случае – эффективный способ поиска зависимости массы и количества частиц МП.

Кожар с соавторами [Сózar et al., 2014] предприняли первую попытку обнаружить взаимосвязь между массой и количеством предметов пластикового мусора, плавающего на поверхности Мирового океана. Они проанализировали данные, полученные с помощью буксируемых сетей во многих экспедициях в Атлантическом, Тихом и Индийском океане, включая районы всех пяти основных мусорных пятен. На основании в общей сложности 570 буксировок получена связь массы и количества частиц для пластиковых предметов размером от 0.2 мм до 1 м. Авторы отмечают, что подавляющее большинство пластикового мусора на поверхности океана в их исследовании состояло из фрагментов более крупных предметов, в то время как промышленные гранулы составляли всего менее 2% (заметим, что текстильные волокна были исключены из анализа). Такой подход делает наши лабораторные данные хорошо сопоставимыми с данными [Сózar et al., 2014], поскольку и наш набор также включает только фрагменты более крупных объектов.

На рисунке 9.5.3 показаны (в логарифмических осях) зависимость Кожара [Со́гаг et al., 2014] и результаты наших экспериментов по механической фрагментации: интегральная масса и общее количество частиц МП всех видов подсчитаны по итогам 16 экспериментов из [Chubarenko et al., 2020а] и 27 экспериментов из [Efimova et al., 2018а]. Линейная зависимость y = a x + b получена методом наименьших квадратов, её статистические характеристики приведены в таблице 9.5.1. В явном виде она выглядит как lgM(r) = a lgN(шт.) + b.



Рис. 9.5.3. Сравнение зависимостей массы и количества частиц (в двойном логарифмическом масштабе) по данным наблюдений за пластиковым мусором, плавающим на поверхности Мирового океана (получена в [Сózar et al., 2014], серая линия) и по результатам лабораторных экспериментов (чёрная линия) Рисунок адаптирован из [Chubarenko et al., 2020а] с разрешения Elsevier, Copyright © 2019

Таблица 9.5.1

Статистические характеристики линейных моделей для зависимостей между количеством частиц МП и массой МП в лабораторных экспериментах [Efimova et al., 2018; Chubarenko et al., 2020a] и для натурных данных [Cózar et al., 2014]*

Данные	р-уровень	а	b	SE	R	т
Лабораторный эксперимент	2.5.10-22	0.9833	-3.3567	0.0505	0.95	43
Натурные данные	<i>p</i> < 0.0001	1.21	-3.99	_	0.85	570

* SE – стандартная ошибка оценки наклона а, R – коэффициент корреляции, т – количество точек в наборе данных.

Рисунок 9.5.3 и таблица 9.5.1 свидетельствуют о поразительном сходстве линейных аппроксимаций лабораторных и натурных данных. Это говорит в пользу гипотезы [Chubarenko et al., 2018b] о том, что механическая фрагментация на берегах, возможно, является основным механизмом генерации морского МП. Вместе с тем наклон аппроксимирующей прямой для натурных данных [Cózar et al., 2014] примерно на 20% больше, чем для лабораторных данных. Это может указывать на существование некого дополнительного механизма, который с течением времени «жизни» делает океанские частицы тяжелее. Биообрастание или агрегация МП с органическими или минеральными частицами вполне могут играть эту роль.

Вклад механизма фрагментации пластиков под действием ультрафиолетового излучения, по-видимому, не совсем согласуется с зависимостью, полученной Кожаром с соавторами [2014]. При деградации пластиков под действием УФ-излучения образуются не относительно большие фрагменты (которые и анализировали Кожар с соавторами), а множество более мелких частиц (100–200 мкм в [Andrady, 2017], 30 нм – 60 мкм в [Lambert, Wagner, 2016], менее 50 мкм для EPS в [Eo et al., 2018]). Такие частицы имеют меньшую интегральную массу, но существенно бо́льшее количество частиц и должны отражаться точками данных в нижней правой части поля M(N) на рисунке 9.5.3, т.е. в стороне от зависимости Кожара. Натурных данных для проверки этого положения пока недостаточно.

Проведённые оценки показывают, что побережья с грубыми типами отложений и сильное волнение – основные факторы, обеспечивающие эффективную механическую фрагментацию пластикового мусора на побережье. В океане самые высокие преобладающие волны наблюдаются в районе 40–60 градусов широты (в обоих полушариях, см. рис. 1.2.3. на с. 29) – в Южном океане, в северной части Тихого океана, в Северной Атлантике. На этих же широтах, и именно из-за сурового волнового климата, преобладают каменистые берега и обломочные пляжи. Для эффективной механической фрагментации пластиков и грубые осадки, и высокие волны важны независимо друг от друга, так что в совокупности эти факторы должны сделать канадские, чилийские, аляскинские, скандинавские и другие скалистые и каменистые берега (рис. 1.2.3) важным источником вторичного МП для Мирового океана.

– Что вы всё-таки думаете насчёт Посещения? Пожалуйста, – сказал Валентин, – Представьте себе пикник...

> Аркадий и Борис Стругацкие «Пикник на обочине»

Часть IV

Натурные наблюдения в Балтийском море

Микропластик как новый загрязнитель возник в окружающей среде совсем недавно и натурных данных о его количестве, распределении, поведении пока крайне недостаточно. Дальнейшие наблюдения остро необходимы как на уровне описания географически/биологически/физически ориентированных частных случаев, так и в виде самых общих оценок распределения загрязнения между водной толщей, осадками и биотой. Исключительное разнообразие форм и свойств частиц МП в морской среде не позволяет без достаточного объёма натурных данных эффективно применять для дальнейшего изучения переноса и накопления пластика аналитические и численные модели, и это ещё раз подчёркивает важность натурных наблюдений. Цель этой части книги – представление информации о натурных наблюдениях загрязнения МП пляжей, береговых и донных отложений, водной толщи Балтийского моря. Как необходимое звено анализа пластикового загрязнения в целом сначала приводится характеристика загрязнения морским мусором южного и восточного побережий Балтики. Большая часть измерений и наблюдений в юго-восточной части моря проведена авторами, а более полное представление об уровне изученности загрязнения Балтики пластиком можно составить по приведённой ниже карте (рис. 10.0).

Согласно определению, данному в Программе ООН по окружающей среде (англ. UNEP, United Nations Environment Programme), морской антропогенный мусор – это любой стойкий, произведённый или переработанный твёрдый материал, выброшенный, утилизированный или оставленный в морской и прибрежной среде [UNEP, 2016]. Морской мусор состоит из предметов: 1) изготовленных или используемых людьми и намеренно выброшенных в море, реки или на пляжи; 2) поступающих в море с реками, сточными водами, ливневыми водами или ветрами; 3) случайно потерянных (потерянные в море в непогоду материалы: рыболовные снасти, буи; грузы) [UNEP, 2016].



Рис. 10.0. Регионы, где проводились исследования загрязнения морской среды пластиком (по публикациям)

Глава 10

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАСТИКОВОГО МУСОРА ПО ПОВЕРХНОСТИ И В ТЕЛЕ ПЛЯЖА

Морской мусор присутствует повсеместно в морской среде: от городских пляжей до самых отдалённых уголков в океане [Pham et al., 2014]. Он может наносить физический вред морским организмам, например, при проглатывании или запутывании в нем [Moore et al., 2001]. Все виды животных (птицы, рыбы, беспозвоночные) особенно подвержены воздействию частиц микромусора (<5 мм) и мезомусора (5–25 мм) различных видов пластмасс [UNEP, 2016].

Изделия из пластика классифицируются как основной источник морского мусора во всем мире [Aniansson et al., 2007], а в Балтийском море они составляют примерно 70% общего морского мусора на побережье [Oosterhuis et al., 2014]. Для более эффективной защиты морской среды в Европе Европейский союз разработал Рамочную директиву по морской стратегии (MSFD), которая требует, чтобы: «Свойства и количество морского мусора не наносили ущерба прибрежной и морской среде» <...> «Поэтому необходимо разработать методы мониторинга для выявления и определения количества мусора, выброшенного на берег и/или уже находящегося на берегу, включая анализ его состава, пространственного распределения и, где это возможно, источника» [MSFD – 2008/56/ЕС].

В регионе Балтийского моря широко распространены визуальные методы наблюдения. Один из этих методов (метод 100 м) упоминается в «Руководстве по мониторингу морского мусора на пляжах в морской зоне [OSPAR, 2010] (далее OSPAR)», другой метод представлен в «Описании метода измерения пляжного мусора» [MARLIN, 2014].

Загрязнение микромусором (<5 мм) и мезомусором (5–25 мм) является серьезной проблемой загрязнения европейских, в том числе и балтийских пляжей, оценить масштабы которой с помощью широко применяемого метода OSPAR (100 м) невозможно из-за регулярной уборки городских пляжей и рекреационных зон. Однако он удобен для удалённых и малопосещаемых участков морского побережья. В Прибалтике 100-метровый метод имеет и другие недостатки, ограничивающие его пригодность в качестве метода мониторинга [Schernewski et al., 2018]. Как альтернатива методу OSPAR предложен метод Rake (метод граблей): он прост, экономически эффективен для оценки загрязнения на интенсивно используемых пляжах, и в дополнение к 100-метровому мониторингу OSPAR очень подходит. Далее приводится информация о загрязнении пляжей, полученная не только этими, но и другими методами.

§ 10.1. Уровень загрязнения, происхождение и пространственное распределение морского мусора на пляжах и в прибрежной зоне Литвы

На балтийском побережье Литвы находятся: национальный парк «Куршю Нерия» (литовская часть Куршской косы), региональный парк «Паюриса», город-порт Клайпеда, город Паланга, посёлок Швянтойи. Среди рекреационных зон, расположенных вдоль побережья Литвы, наиболее популярен курорт Паланга. Четыре различных пляжа (рис. 10.1.1) выбраны [Balčiūnas et al., 2014] для исследований найденного на берегу антропогенного морского мусора по критериям OSPAR [OSPAR, 2007; OSPAR, 2010].

Все пляжи, рассматриваемые в работе [Balčiūnas et al., 2014], представляют собой природные зоны отдыха, которые часто посещаются туристами. Пляжи Паланги (B1) и Мелнраге (B4) – зоны популярного активного отдыха; в противоположность этому – районы Немирсета (B2) и Каркле (B3) посещаются мало. Исследуются различные типы побережья: участки B1 и B3 относятся к аккумулятивному типу, B2 и B4 – к абразионному. [Bagdanavičiūtė et al., 2012; Žilinskas, 2008]. Помимо пляжа Каркле, который является частью охраняемой территории, на всех пляжах производится уборка в течение летнего сезона. На выбранных участках прибрежный морской мусор изучался в ходе восьми съёмок (по четыре на каждый сезон в 2012 и 2013 гг.). Четыре 100-метровых пляжевых сектора были обследованы в соответствии с методикой OSPAR [OSPAR, 2010], одновременно (в один и тот же день, через несколько дней после шторма). Координаты местоположения выбранных секторов, измерялись по GPS и привязаны к карте. Обследование не проводилось при неблагоприятных условиях или если пляж покрыт льдом/снегом.

Классификация морского прибрежного мусора проводилась в соответствии со списком методики OSPAR [OSPAR, 2010] и экспертным заключением на основе критериев UNEP. Цель – связать морской мусор с различным возможным функциональным использованием и/или источником.

Всего было собрано и идентифицировано 67 различных типов мусора, но только 14 из них постоянно присутствовали на пляжах во время каждого обследования, поэтому их отобрали для сравнительного анализа. Предметы мусора, которые не регулярно встречались при мониторинге (например, игрушки, обувь, деревянные поддоны и т.д.), а также предметы, функциональное предназначение которых было трудно установить, отнесли к категории «другие предметы».

Анализ видового состава всех собранных предметов на выбранных пляжах показал [Balčiūnas et al., 2014], что доминирующий вид мусора – пластик: от 70.8% (для пляжа B3; см. рис. 10.1.1) до 75.1% (на участке B2; см. рис. 10.1.1) из 7117 собранных образцов. Морской мусор вида бумага/картон в основном состоял из окурков и стал



Рис. 10.1.1. Район исследования морского мусора на побережье Литвы по критериям OSPAR [OSPAR, 2010]

самым распространённым типом загрязнения в точке В4 (334 шт., или 12.3%). Наибольшее количество изделий из дерева (6.3%), резины (2.6%) и текстиля (3.6%) выявлено на пляже В3. Металлические фрагменты превалировали (7.5%) на участке В1. Наиболее распространённым материалом прибрежного морского мусора, идентифицированным на всех исследованных участках, оказался пластик высокой и низкой плотности с размером частиц от 2.5 до 50 см (в среднем 35% от общего количества распознанных предметов). Вспененный PS также стоит упомянуть как чаще всего встречающийся тип мусора (28.5%) в категории пластик/полистирол. Не было выявлено никаких зависимостей от сезонов (сезонных колебаний). В среднем плотность морского прибрежного мусора – 0.05 шт./м².

Классификация прибрежного морского мусора в соответствии с возможными источниками загрязнения показала [Balčiūnas et al., 2014], что происхождение мусора невозможно определить для 56% собранных образцов (эти позиции классифицированы как «другие»). Доля предметов, связанных с туризмом, составляет 33% (2349 шт.), доля мусора, относящегося к рыболовству – 11% (783 шт.) от общего числа выявленных объектов. В категории «туризм» крышки (15%), бутылки для напитков (9%) и банки (6%) – доминирующий мусор. Источники мусора меняются в зависимости от сезона и местоположения пляжа. Относящиеся к категории «туризм» предметы морского мусора имели слабую сезонную зависимость, но оказались наиболее многочисленными во время весенних и летних экспедиций. Несмотря на то что пляж В1 был наименее замусорен, в летний период на нем было самое большое количество предметов мусора, связанного с туризмом (>50% идентифицированных предметов), по сравнению с другими пляжами. Относящиеся к промыслу и рыболовству такие предметы как

запутанные сети/шнур/верёвка или леска и т.д., составили 15.5% (~ 37 шт.) от общего числа выявленных объектов на В3 и 11.2% на пляже В4. У большинства идентифицированного мусора не было никаких признаков морских организмов. Это указывает на то, что период плавания/погружения таких объектов в море был довольно коротким и, следовательно, позволяет предположить, что основные источники загрязнения локальные.

В целом исследования [Balčiūnas et al., 2014] подтвердили, что пластик является доминирующим материалом морского мусора и достигает в среднем 72.9% всех предметов, найденных на пляже. Окурки были одними из пяти наиболее распространённых видов макромусора, найденного на берегу. Загрязнение сигаретными окурками можно отнести к туристической деятельности (курение при посещении пляжа).

Накопление и распределение прибрежного морского мусора варьируется как по составу, так и сезонам. Среднее количество морского мусора на пляжах Литвы находится в диапазоне от 138 до 340 шт./100 м (в среднем 222 шт./100 м). Указано, что с методологической точки зрения метод OSPAR является подходящим для выявления и классификации мусора, а также для определения источников загрязнения.

§ 10.2. Сравнение методов OSPAR, рамок (Frame-метод) и граблей (Rake-метод) на пляжах Германии и Литвы

Согласно [Haseler et al., 2018; Haseler et al., 2019] разработаны: (1) новые методы отбора для крупного микромусора (2–5 мм) и мезомусора (5–25 мм) на пляжах, которые просты в использовании, экономичны, применимы на всех песчаных пляжах и более универсальны, чем существующие методы мониторинга макро- и мелкого микромусора; (2) методы применены к различным пляжам в Германии и Литве, включая «горячие» точки загрязнения; (3) проведена оценка загрязнения; (4) критически оценена пригодность данных методов для мониторинга в качестве замены или дополнения к существующим методам.

Обследования пляжей проводились на северо-востоке Германии, на балтийском побережье Мекленбурга, в Западной Померании и на побережье Балтийского моря в Литве, в портовом городе Клайпеда (рис. 10.2.1).

Применяемые методы – Frame-метод (метод рамок), испытанный в период с июня по сентябрь 2014 г. и Rake-метод (метод граблей), протестированный в период с августа 2015-го по март 2016-го. В те же дни были проведены две съёмки Rake-методом (метод граблей) в Розенхагене, на о-ве Пёль, Кегсдорфе и на пляже Дарс, две съёмки 100-метровым методом OSPAR [OSPAR, 2010]. На пляже Варнемюнде проведено 26 исследований с помощью Rake-метода (метод граблей) для изучения состава и распределения мелкого микромусора и его временной изменчивости. В Литве осуществлялись три съёмки Rake-методом (метод граблей) на юге Смилтине.

В Германии отбор проб методом рамок проводился в Кегсдорфе, Кюлунгсборне, Варнемюнде, Хое Дюне, Маркграфенхайде и в Граль-Мюриц. В Литве Frame-метод (метод рамок) использовался в Гируляе, Копгалисе, Смилтине и в Паланге. Все



Рис. 10.2.1. Карта рабочих площадок в Германии и Литве

обследованные пляжи охарактеризованы как песчаные пляжи. Тем не менее на всех пляжах зафиксировано различное количество ракушек, гальки и камней. Местоположения пляжей и места отбора проб определялись с помощью GPS. Пляжи выбирались в соответствии с критериями OSPAR [OSPAR, 2010]. Дополнительно было выбрано несколько интенсивно используемых пляжей, где проводилась ежедневная уборка, чтобы проверить, пригодны ли методы для мониторинга и там. 100-метровый метод OSPAR проводился только в Германии и соответствовал общим критериям OSPAR [OSPAR, 2010]. Участок пляжа длиной 100 м был обследован визуально от уреза до тыльной части пляжа. Два человека собирали видимый мусор и описывали его, занося данные в протокол OSPAR. Исследования были проведены в тот же день, когда Rake-метод (метод граблей) применялся в Розенхагене, на о-ве Пёль, Кегсдорфе и Дарсе, чтобы сравнить результаты Rake-метода (метода граблей) и метода OSPAR. Варнемюнде исследовался методом OSPAR из-за уборки пляжа, которая в разгар сезона проводится ежедневно.

Результаты, полученные Frame-методом

Общее количество предметов мусора, собранных во время 13 исследований в Германии на 7 пляжах, составило 215 штук на общей площади 117 м² (1.8 шт./м²), из них 17 штук микромусора (0.1 шт./м², 8%), 120 штук мезомусора (1.0 шт./м², 56%) и 78 штук морского макромусора (0.7 шт./м², 36%), [Haseler et al., 2019].

Было найдено: 35 окурков (16.3%), 84 предмета искусственных полимеров (39.1%), 15 металлических объектов (7.0%), 5 бумажных предметов (2.3%), 53 фрагмента стекла/керамики (24.7%) и 23 «других предмета» (10.7%). Во всех 13 мониторингах был обнаружен макромусор, мезомусор – в 12 из 13 исследований, а микромусор – в 7 из 13 исследований.

В ходе 8 исследований на 4 пляжах Литвы собрано 383 предмета мусора на общей площади 72 м² (5.3 шт./м²), из них 285 штук микромусора (3.9 шт./м², 74%), 44 предмета мезомусора (0.6 шт./м², 12%) и 54 единицы макромусора (0.8 шт./м², 14%). Найденные образцы состояли из 34 окурков сигарет (8.9%), 37 предметов из искусственных полимеров (9.7%), 4 – из металла (1.0%), 6 – из бумаги (1.6%), 17 – из стекла/керамики (4.4%) и 285 «других предметов» (74.4%). Большинство предметов в категории «другие» были определены как парафин (268 шт., 70%). В 5 из 8 обследований был обнаружен микромусор, а в 7 из 8 – были обнаружены мезомусор и макромусор.

Состав макромусора на пляжах по размеру сильно различается, особенно из-за фрагментов парафина, найденных в Копгалисе и Смилтине. Состав мусора по разным категориям (окурки, бумага и т.д.) также различается от пляжа к пляжу. На пляжах Литвы парафин (категория «другие») достигает 70% всех предметов мусора и 94% всех предметов из морского макромусора. При обследованиях пляжей Германии парафина не обнаружено.

Результаты, полученные Rake-методом

В ходе 34 исследований в Германии на 5 пляжах общей площадью 1922 м² собрано 4968 предметов мусора (2.6 шт./м²), состоящих из 300 шт. микромусора (0.2 шт./м², 6%), 2933 шт. мезомусора (1.5 шт./м², 59%) и 1735 шт. макромусора (0.9 шт./м², 35%). Всего собрано 1582 окурка (31.8%), 1003 шт. искусственных полимеров (20.2%), 212 изделий из металла (4.3%), 533 фрагмента бумаги (10.7%), 596 фрагментов из стекла/ керамики (12%) и 1042 других предмета.

В 24 из 34 обследований обнаружен микромусор, а в 34 из 34 обследований – предметы мезо- и макромусора. Процентное распределение предметов мусора сильно различалось и составляло от 7 до 77% для окурков, от 4 до 35% для искусственных полимеров, от 0 до 10% для металла, от 0 до 22% для бумаги, от 0 до 52% для стекла/ керамики и 2 и 74% для других предметов.

На пляже Варнемюнде (Германия), который популярен среди туристов и отдыхающих, общее количество предметов мусора варьировалось от 0.5 до 6.9 шт./м². В чаще всего встречающейся категории «окурки» (в данном исследовании категория «окурки» выделена отдельно) – диапазон от 0.2 до 1.9 шт./м². Только для пляжа Варнемюнде, где проведено 26 из 34 обследований Rake-методом, доля мусора различных размерных диапазонов следующая: 6.7% микромусора, 58.8% мезомусора и 34.5% макромусора.

В ходе 3 исследований на пляже Смилтине (Литва) было обследована территория пляжей общей площадью 195 м². Собрано 109 предметов мусора (0.56 шт./м²), состоящих из 5 единиц микромусора (0.02 шт./м², 5%), 67 объектов мезомусора (0.34 шт./м², 61%) и 37 единиц макромусора (0.19 шт./м², 34%). И них: 7 окурков (6.4%), 48 предметов из искусственных полимеров (44%), 3 металлических предмета (2.8%), 4 бумажных фрагмента (3.7%), 1 объект из стекла/керамики (0.9%) и 46 других предметов (42.2%).

Процентное содержание по категориям изменялось: окурки сигарет – от 5 до 8%, искусственные полимеры – от 31 до 58%, металл – от 0 до 6%, бумага – от 0 до 8%, стекло/керамика – от 0 до 2%, а другие предметы – от 33 до 52%.

В ходе исследований Rake-методом в Литве было обнаружено 48 предметов (44%) искусственных полимеров и 42 штуки (39%) парафина (37 предметов мезомусора и 5 предметов крупного микромусора).

Во время работы на пляжах Германии парафина обнаружено не было.

Десять наиболее часто встречающихся предметов мусора, обнаруживаемых на пляжах Германии и Литвы

Сравнение полученных результатов по распределению видов мусора в Литве и Германии показывает, что окурки (31%) – основная проблема на пляжах Германии. На пляжах Литвы окурки встречаются реже (на втором месте). В Литве парафин – (55%) основной источник загрязнения пляжей. Крупные микро- и мезопластики, а также макропластики имеют сопоставимый процентный диапазон, как в Литве, так и в Германии. Большое количество фрагментов шлака/угля, обнаруженных в Германии, находится, в основном, на пляже Варнемюнде (3 раза) – эти частицы были обнаружены вблизи места для отдыха (зона барбекю) (397 штук), и один раз на пляже Розенхаген (134 штуки). Фрагменты из стекла находятся на пятом месте, как в Литве, так и в Германии. Наиболее часто встречающиеся категории мусора, входящие в первую пятёрку загрязнителей пляжей в Германии – это окурки от сигарет (31%), «другие» предметы (17%), стекло/керамика (12%), искусственные полимеры (11%), за которыми следуют

бумага/картон (9%). В Литве 63% всего найденного мусора, обнаруженного в первой пятёрке, относятся к категории «другие» предметы, окурки от сигарет (9%), за которыми следуют искусственные полимеры (14%), стекло/керамика (3%) и металл (1%).

Выводы по сравнению методов: OSPAR, Frame-method (метод рамок) и Rake-method (метод граблей)

На нескольких пляжах для сравнения были применялись все три метода: OSPAR (100 м), Rake-метод, Frame-метод (см. с. 204). Методом OSPAR (100 м) обследовались участки пляжей площадью от 600 до 3000 м², зоны исследования Rake-методом – от 50.5 до 66 м² и Frame-метод всегда охватывал площадь 9 м².

Количество морского мусора на кв. метр различалось от 0.03 до 0.06 шт./м² (OSPAR), от 0.49 до 2.98 шт./м² (Rake-метод) и от 2.28 до 3.03 шт./м² (Frame-метод). Разница между удалёнными пляжами (Дарс) и интенсивно используемыми городскими пляжами (Варнемюнде) хорошо видна в табл. 10.2.1. Полученные результаты, с помощью Rake-метода и Frame-метода, сопоставимы для Варнемюнде, но недостаточно информативны для пляжа в Кегсдорфе, и связано это с тем, что побережье в Кегсдорфе покрыто галькой. Тем не менее оба метода в среднем показывают примерно в 30 раз большее количество предметов мусора на кв. метр по сравнению с методом OSPAR.

Во время обследования по методу OSPAR в Дарсе был найден 91 предмет. Rake-метод показал около 2120 предметов на одном и том же 100-метровом участке пляжа. Для острова Пёль соотношение обнаруженных предметов с применением двух методов (OSPAR / Rake-метод) – 24 / 750 шт. морского мусора соответственно, для Розенхагена –142 / 5580 шт., а по Кегсдорфу – 112 / 1470 шт. Результаты подтверждают, что метод OSPAR показывает лишь незначительную часть существующего загрязнения.

Во всех исследованиях в Германии Rake-методом и Frame-методом категория «туризм» определена как основной источник загрязнения пляжей (табл. 10.2.2)

Для Rake-метода категория «туризм» – от 67 до 77%, категория «сток и промышленность» – от 12 до 20%, «судоходство» – от 3 до 9% и категория «промышленное рыболовство» – между 2 и 9%.

Таблица 10.2.1

Средние значения общего количества предметов на кв. метр, найденных в ходе обследования пляжей, для Rake-метода, Frame-метода и OSPAR (100 м) в Германии

Плаж	Количество предметов на м ²			
ПЛЯЖ	Rake-метод	Frame-метод	OSPAR	
Варнемюнде	3.0	3.0	_	
Розенхаген	2.4	-	0.06	
Пёль	1.3	_	0.04	
Дарс	0.8	-	0.03	
Кегсдорф	0.5	2.3	0.04	

Согласно Frame-методу категория «туризм» – от 57 до 62%, «сток и промышленность» – от 16 до 19%, «судоходство» – от 9 до 14% и категория «промышленное рыболовство» – от 11 до 13% [Haseler et al., 2018 ; Haseler et al., 2019].

Результаты исследований в Литве с использованием Frame-метода значительно различались (табл. 10.2.2). Показатель в категории «сток и промышленность» в целом был выше, чем в Германии. В Паланге и Гируляе категория «туризм» была основным источником загрязнения – от 68 до 62%, за ним следуют «сток и промышленность» – 19 и 18%, «судоходство» – 7 и 11% и «промышленное рыболовство» – 6 и 9%. В Копгалисе и Смилтине основными источниками загрязнения были «сток и промышленность» – 54 и 58%, за которыми следовали «судоходство» и «промышленное рыболовство» – в обоих случаях – 20%, и «туризм» – 6 и 2%. Обследования Rake-методом в Литве показали относительно сбалансированные результаты: категория «туризм» – основной источник загрязнения (32%), далее «судоходство» – 29%, «сток и промышленное ленность» – 21% и «промышленное рыболовство» – 18% (табл. 10.2.2).

Чтобы оценить уровень загрязнения морским мусором на выбранных пляжах, сравнивались полученные результаты с результатами предыдущих исследований [Martins, Sobral, 2011], в которых отбирались только пластиковые предметы из верхних 2 см отложений (использовалась ячейка 2.5×3.5 мм) на пяти пляжах западного побережья Португалии. В результате работы [Martins, Sobral, 2011] были обнаружены пластиковые предметы в количестве (в среднем) 185 шт./м², из которых 68% (126 шт.)

Район исследования	Туризм	Сток и промышлен- ность	Судоход- ство	Промышленное рыболовство
Германия				
Розенхаген	77	12	6	5
Пёль	75	20	3	2
Кегсдорф	68	14	9	9
Кегсдорф	57	19	12	12
Кюлунсборн	52	16	9	13
Варнемюнде	67	19	7	7
Варнемюнде	58	17	14	11
Дарс	70	15	9	6
Литва				
Паланга	68	19	7	6
Гируляй	62	18	11	9
Копгалис	54	20	20	6
Смилтине	58	20	20	2
Смилтине	32	21	29	18

Таблица 10.2.2 Источники мусора на Балтийском побережье Германии и Литвы, %

Примечание. Источники определялись только для пляжей, где было найдено более 20 предметов мусора. Результаты по Rake-методу показаны прямым шрифтом, по Frame-методу – курсивом.

– это микромусор. Среднее количество фрагментов пластика, найденных в верхних 5 см, по [Lee et al., 2013] на шести пляжах Южной Кореи, составило 18000 шт./м² крупного МП (1–5 мм, 98.3%), 238 шт./м² мезопластика (5–25 мм, 1.6%) и 1 шт./м² макропластика (>25 мм, менее 0.1%), при использовании сначала сита 5 мм, а затем 1 мм. Сравнивая эти результаты с результатами, полученными на Балтике, можно с уверенностью сказать, что пляжи в Литве и Германии чистые. В среднем от 64 до 86% результатов, полученных во время исследования пляжей Литвы и Германии, относятся к большой фракции микро- или мезомусора. На пляжах Бразилии предметы морского мусора (<20 мм) достигли 81% от всех найденных объектов. В Южной Корее на крупный МП приходилось более 99.1%, на мезопластик – около 0.87% и на макропластик – менее 0.03% всех обнаруженных пластиковых изделий [Lee et al., 2015].

В Литве основным загрязнителем пляжей стал парафин: он найден на пляжах Копгалиса, Смилтине и городском пляже Клайпеды. В Клайпеде находится большой порт, судоходство и навигация развиты достаточно хорошо. Парафин попадает в морскую среду во время промывки танков и несанкционированного сброса загрязнённых балластных вод в заливы и в открытое море [Balčiūnas et al., 2014].

Паланга – основной летний курорт Литвы, она занимает второе место по количеству мест размещения в гостиницах, после Вильнюса [Vanaga, 2011], поэтому пляжи к северу от Клайпеды (Паланга и Гируляй) сильнее загрязнены посещающими их туристами, чем расположенные на юге пляжи.

В течение лета все обследованные пляжи Германии в той или иной степени посещаются отдыхающими и туристами, поэтому на всех пляжах категория «туризм» является основным источником загрязнения. Сигаретные окурки – наиболее распространённый тип мусора во всем мире [Micevska et al., 2006], на пляжах – это преобладающий вид прибрежного мусора [Wright et al., 2013]. В Германии на их долю приходится 31%, в Литве – 8% всего мусора. Большое количество найденных окурков было в достаточно хорошем состоянии (фильтры не сломаны и не повреждены, без признаков природного воздействия), что позволяет предположить, что они были брошены на пляж и никогда не были в море.

В летний сезон пляжи в Варнемюнде и Паланге убираются ежедневно, в межсезонье – 2–3 раза в неделю. Рабочие подбирают предметы мусора вручную. Таким образом, можно утверждать, что на количество макромусора, обнаруженного во время проведённых съёмок на регулярно очищаемых пляжах, влияет уборка, в ходе которой убирается макромусор с поверхности пляжа. Ручная очистка пляжей незначительно сказывается на мезомусоре, а большом микромусоре минимальна или вообще не влияет, особенно если мусор захоронен в теле пляжа.

Frame-метод и Rake-метод показывают примерно в 30 раз более высокие концентрации мусора, чем метод OSPAR. Причина заключается в том, что они охватывают размерный диапазон от крупного микромусора (2 мм) до макромусора, в то время как метод OSPAR охватывает только макро- и некоторое количество мезомусора. Кроме того, метод OSPAR ограничен видимой поверхностью, тогда как другие методы позволяют исследовать верхний слой пляжа на глубину 30–50 мм.

210

Состав мусора, обнаруженного на малопосещаемых пляжах, которые не убираются, такие как Дарс (2.4% микромусора, 55.3% мезомусора и 42.3% макромусора), и очищаемых пляжах, подобных Варнемюнде, сопоставим (6.7% микромусора, 58.8% мезомусора и 34.5% макромусора). Это свидетельствует о том, что на всех песчаных пляжах, как малопосещаемых, так и на тех, которые убираются, количество крупного микромусора и мезомусора преобладает над макромусором. Найдены одни и те же виды предметов в одинаковых категориях и размерных диапазонах мусора, меняется только его количество.

Сильные и слабые стороны методов

Оба метода (Rake-метод и Frame-метод) рентабельны и просты в использовании волонтерами, студентами, учеными. Необходимый материал для изготовления одних грабель: плоский стальной лист, алюминиевая труба, металлическая сетка с определённым размером ячейки и т.д. Для сборки граблей требуется гибочный станок и сварочный аппарат. Материал для Frame-метода (ведро, сито 2 мм, шпатель и т.д.) доступен в каждом строительном магазине. Используемые материалы устойчивы к солёной воде, дождю и другим негативным воздействиям на побережье. Пластиковые пакеты, флажки и т.д. должны время от времени обновляться.

Обследование Rake-методом занимало в среднем 1.5 часа (50 м² / грабли / два исследователя). Для обследования Frame-методом, требовалось 3.5 часа (2 исследователя). Указанное время подразумевает применение метода в благоприятных внешних условиях (сухой песок, отсутствие камней и т.д.).

Предметы мусора (400 шт.), собранные на пляже, привезли в лабораторию, где они были подсчитаны, измерены, сфотографированы, идентифицированы (согласно списку-протоколу мусора). Для рабочих процедур в лаборатории не требуется специального лабораторного или технического оборудования, только фотокамера, миллиметровая бумага, протокол-список предметов мусора и подготовленный распечатанный лист Excel с методикой подсчёта результатов. Оба метода дают понятные и воспроизводимые результаты.

Большая часть мусора найдена на регулярно очищаемых пляжах. Камни, галька и т.д. уменьшают глубину проникновения граблей, увеличивают время, затрачиваемое на исследование Rake-методом, и снижают вероятность обнаружения всех предметов мусора, даже если они собраны на сите или в граблях. Отбор обесцвеченных, белых или чёрных крупных частиц микропластика или бесцветных волокон на сите или на граблях затруднен, и зачастую невозможно было определить, состоит ли предмет из стекла, пластика или натурального материала. Поэтому, если возникали сомнения, такие предметы не классифицировались, чтобы избежать фальсификации результатов. Количество предметов мусора, найденных с помощью Rake-метода, часто было небольшим, поэтому в 9 из 13 обследований в Германии и в 4 из 8 – в Литве рекомендованный установленный минимум из 20 предметов мусора не был достигнут, поэтому определение источника часто было затруднительным. С помощью двух указанных методов можно исследовать лишь небольшую площадь пляжа. Чтобы получить адекватные результаты для экстраполяции, необходимо провести несколько исследований в разных местах на пляже. С помощью предложенных методик невозможно сделать вывод о загрязнении мелким микромусором и, следовательно, нельзя утверждать о возможной корреляции между мелким микромусором и мусором другого размера. Корреляция между макромусором и мусором другого размера не была изучена, её трудно определить из-за регулярной уборки пляжа. Корреляция между количеством крупного микромусора и мезомусора не может быть установлена.

Результаты показывают, что мезо- и крупный микромусор – серьезная проблема загрязнения на балтийских пляжах. Туристы и отдыхающие на побережье – главный источник загрязнения пляжей Балтики, и интенсивно используемые пляжи – основные точки загрязнения. Из-за регулярной уборки пляжей метод OSPAR на них не эффективен, но удобен для удалённых районов побережья. Rake-метод – это простой, экономически эффективный метод оценки загрязнения часто посещаемых пляжей и как дополнение к методу OSPAR хорошо подходит. Результаты исследования, выполненного двумя методами, будут полезны для исследователей всего мира. Мониторинг только Rake-методом на Балтийском море требует регулярного проведения и анализа результатов с учётом погодных и местных условий, туристической нагрузки и геоморфологии побережья.

§ 10.3. Программа мониторинга пляжей методом OSPAR на побережье Германии (остров Рюген)

Район исследования находится в северной части Германии на побережье земли Мекленбург-Передняя Померания, на острове Рюген в Балтийском море. Четыре пляжа были выбраны из-за их различного местоположения и доступности, а также в соответствии с определёнными критериями программы пляжного мониторинга OSPAR [OSPAR, 2010].

Два пляжа расположены недалеко от деревни Варнкевиц. Они обращены на север и поэтому были названы «Северный пляж 1» (N1) и «Северный пляж 2» (N2). Первый северный пляжевый объект очищается вручную каждый квартал с 2012 г. [LUNG, 2015; LUNG, 2016]. Третий пляж находится недалеко от деревни Витт, по дороге к небольшому рыбному порту. Пляж ориентирован на восток, соответственно называется «Восточный пляж» (Е). Пляж рядом с Дранске именуется «Западный пляж» (W) из-за его экспозиции в западном направлении.

На каждом пляже был определен участок длиной 50 или 100 м. Выбор участка осуществлялся в соответствии с определёнными критериями: (1) отсутствие растительности; (2) ширина не менее 5 м и (3) пляжевые осадки составляют не менее 40% песка. Участок пляжа был измерен дальномером. Отбор проб макромусора был произведен согласно методу OSPAR [OSPAR, 2010] (см. часть V). Для мониторинга макромусора 100-метровые участки пляжа разделили на две части. Первый подсегмент длиной 30 м был детально исследован для обеспечения более точного описания объектов морского мусора. На западном пляже этот подсегмент составил всего 20 метров. В пределах данных подсегментов каждый элемент мусора описан и классифицирован в соответствии с классификацией OSPAR. Кроме того, были сняты географические координаты с применением устройства D-GPS (TrimbleGeo 7x).Также использовались аэрофотоснимки, сделанные с помощью квадрокоптера DJI Phantom II. Были сделаны фотографии 100-метрового пляжа и каждого подсегмента. Оставшаяся часть пляжного сегмента (70 м и 30 м) исследована на наличие макромусора согласно рекомендациям OSPAR по классификации и сбору предметов. Морской макромусор собирался на этом участке без учёта координат.

Макромусор высушивали на воздухе, разбирали в соответствии с различными категориями мониторинга пляжа OSPAR и взвешивали. Кроме того, контрольные протоколы перевели в электронную версию для расчёта статистических параметров, а также доли элементов макропластика и весовых процентов по всем элементам, зарегистрированным в целом и по каждому пляжу в отдельности. На основании классификации OSPAR оценены источники морского мусора на четырёх пляжах Рюгена. В общей сложности на пляжах, исследованных в июле 2015 г., собрано 1115 предметов, в результате чего получено 10.28 кг макромусора. Количество предметов на 100 м длины пляжа варьировалось от 202 до 404 шт., что в среднем составляет 304±88.96 шт. на 100 м длины пляжа. Большинство предметов мусора найдено в северной части пляжа N1 рядом с Варнкевиц (404 шт./100 м), за которым следует северный пляж N2 (380 шт./100 м). На восточном пляже было меньше предметов: 230 шт./100 м. На пляже недалеко от Дранске (W) найдено наименьшее количество предметов (202 шт./100 м) (рис. 10.3.1).

По весу макромусор вдоль пляжей варьировался от 0.59 до 5.75 кг на 100 м со средним значением 3.05±1.93 кг. Самое высокое значение зарегистрировано на «Северном пляже» N1 (5.75 кг на 100 м), за которым следовал «Западный пляж» (3.80 кг на 100 м). У «Восточного пляжа» самый низкий показатель по весу мусора – 0.59 кг на 100 м.

Пластиковые предметы оказались наиболее распространёнными на каждом выбранном пляже, составляя от 62 до 88% (в среднем – 82.69%) от всего собранного мусора (рис. 10.3.1). Изделия из стекла/керамики как и предметы из бумаги/картона, присутствовали в равной степени – 3.7% и 3.6% всех предметов соответственно.

В среднем на о-ве Рюген содержание макромусора составило 2.94 кг/100 м. Это значение меньше, чем на некоторых других пляжах, изученных с помощью метода OSPAR. Например, на побережье Бельгии [Van Cauwenberghe et al., 2013а] зарегистрировано 9.27 кг/100 м. При среднем значении 318 шт./100 м длины пляжа, пляжи на о-ве Рюген более загрязнены макромусором, чем другие пляжи вдоль Балтийского моря. В работах [Strand et al., 2016] исследовались два пляжа Дании на Балтийском море, где было зарегистрировано 35–204 шт./100 м (среднее значение 136 шт./100 м).

Минимальное количество морского макромусора на 100 м пляжа найдено на пляже Цингст, и его значение намного ниже, чем на о-ве Рюген. Пляж недалеко от деревни Мукран – единственный пляж, на котором зарегистрировано больше всего объектов (404 шт./100 м). На северном пляже, недалеко от Варнкевица обнаружено



Рис. 10.3.1. Количество макропластика на четырёх пляжах о-ва Рюген

	Таблица 10.3.1
Классификация предметов макромусора, соб	ранных на четырёх пляжах о-ва Рюген
Προπικοπιι καικροικικουρ	

Предметы макромусора	Наличие (%)
Пластик (2.5–50 см)	17
Сигаретные фильтры	15
Поролон	7
Упаковки от конфет	6
Пластик (0-2.5 см)	5
Пластиковые крышки	5
Полистерен (2.5–50 см)	5
Оплётки (<1 см)	5
Пеллеты	2
Прочие стеклянные предметы	2
Другое	32

70 шт./100 м в течение трёхлетнего периода. У четырёх указанных пляжей высокий уровень посещаемости и, следовательно, более высокое загрязнение морским мусором. Сравнивая количественные данные по найденному морскому макромусору на о-ве Рюген с результатами, полученными в регионе Северного моря, видим, что количество обнаруженных предметов сопоставимо или меньше (табл. 10.3.2).

Таблица 10.3.2

Страна	Регион	шт./100 м	Источники
			[Hengstmann et al.,
Германия	Рюген	318	2018]
	Мекленбург-Передняя		
Германия	Померания	68	[LUNG, 2015]
Дания	Балтийское побережье	80	[Strand et al., 2016]
Скандинавия	Балтийское побережье	130	[MARLIN, 2014]
Германия	часть Северного моря	236	[Fleet et al., 2009]
Дания	Скагеррак	3102	[Strand et al., 2016]
Бельгия	Побережье Северного моря	6429	[Van Cauwenberghe et al., 2013]
			[Marine Conservation
Великобритания	Побережье Северного моря	330	Society, 2016]
Испания	Балеарские острова	3567	[Kataržytė et al., 2020]

Среднее количество морского макромусора, найденного на побережьях Европы

В работе [Strand et al., 2016] описан пляж на побережье Северного моря Дании и пляж в регионе Скагеррак, где было зарегистрировано 265 и 3102 объекта макромусора на 100 м соответственно. Исследование пляжей на побережье Бельгии показывает повышенный уровень загрязнения, в среднем 6429 шт./100 м [Van Cauwenberghe et al., 2013a].

На изученных пляжах о-ва Рюген доля пластиковых предметов составляла в среднем 82.7%. В работах [Derraik, 2002; Jambeck, Johnsen, 2015] сообщается, что во всем мире морской мусор преимущественно состоит из пластика, что пластиковые предметы регистрировали гораздо чаще, чем другие виды материалов на пляжах (85% от всех собранных предметов). Результаты, полученные исследователями на пляжах о-ва Рюген, показывают высокий процент пластика в пределах 100 м длины пляжа, причем доля категории бумага/картон составляет 12% от всех собранных образцов. Фрагменты пластика/полистирола размером 0–50 см преобладают вдоль побережья Цингста (фрагменты размером 2.5–50 см составляют 19%, а фрагменты размером 0–2.5 см – 11%), за которыми следуют окурки – 9%.

На «Западном пляже» обнаружено наименьшее количество предметов на 100 м длины пляжа, но по весу морского мусора он занимает второе место в связи с присутствием нескольких тяжёлых предметов, найденных на этом пляже (крупные куски дерева, обувь), тогда как на «Восточном пляже» предметы были более лёгкими, преимущественно это небольшие фрагменты пластика или окурки. Несмотря на то что северные пляжи более труднодоступны, здесь было обнаружено наибольшее количество мусора на 100 м длины пляжа. Одно из объяснений этого обстоятельства связано с поверхностными морскими течениями. Северные пляжи в наибольшей степени подвержены воздействию ветра преобладающего западного или северо-западного направления в данном районе за неделю, а также за четыре недели до момента отбора проб. Кроме того, указанные пляжи находятся ближе к основным маршрутам судоходства в Балтийском море. Высокий процент присутствия на пляже предметов, относящихся к группе источников категории «судоходство», ещё более подчёркивает значительное влияния этого источника для двух северных пляжей.

Наиболее часто встречающимся видом мусора на «Восточном пляже» является мусор, оставленный людьми. Два северных пляжа менее подвержены влиянию туристической деятельности, чем пляж рядом с Кап Аркона, который популярен у туристов как зона отдыха. Несмотря на то, что местные власти не проводят уборку на «Восточном пляже», самоконтроль пользователей пляжа выше, чем на остальных пляжах, и общее количество предметов мусора на 100 м длины пляжа меньше по сравнению с двумя северными пляжами.

Распределение предметов мусора на профилях пляжей показывает, что объекты легко задерживаются растительностью и более грубым материалом на пляжах.

§ 10.4. Сигаретные фильтры и окурки на пляжах Балтийского моря

Пластмасса составляет около 84% от всего мусора на европейских пляжах [Addamo et al., 2017], и окурки (фильтры которых делаются из пластика) вместе с пластиковыми крышками для бутылок – одни из самых распространённых найденных предметов мусора. Исходя из предыдущих наблюдений при изучении загрязнения макро-и мезомусором побережья Балтийского моря [Balčiūnas, Blažauskas, 2014; Schernewski et al., 2018] отмечено, что мусор от сигарет обычно неравномерно распределяется на пляже, концентрируясь на определённых его участках. Накопление окурков в определённых местах может зависеть от антропогенных факторов и факторов окружающей среды, что делает более сложными стратегии отбора проб и очистки пляжей [Blickley et al., 2016; McWilliams et al., 2017]. Такие загрязнённые окурками места могут представлять опасность для здоровья детей, играющих на пляже, или животных в морской среде. Никотин, содержащийся в окурках, может вызывать рвоту и неврологическую токсичность [Novotny et al., 2009; Mowry et al., 2015]; в окурках множество опасных химических веществ, таких как мышьяк, бензол, синильная кислота, пиридин и тяжёлые металлы, один окурок может загрязнить до 1000 л воды [Torkashvand et al., 2020].

Скорость разложения окурков очень низкая: только до 21.6% от первоначальной массы может быть потеряно в течение двух лет. Окурки на пляжах – основная проблема загрязнения пляжей на Средиземном [Loizidou et al., 2018], Адриатическом
[Laglbauer et al., 2014], а также Балтийском морях [Schernewski et al., 2018]. На побережье Балтийского моря окурки – одни из самых распространённых видов прибрежного мусора в Литве [Balčiūnas, Blažauskas, 2014], Латвии [Ulme et al., 2017] и Германии [Haseler et al., 2018].

В результате исследований протестированы многочисленные методы мониторинга для обнаружения и идентификации морского мусора на пляжах [Haseler et al., 2018, 2019; Schernewski et al., 2018; OSPAR, 2010]. Первоначально, по критериям OSPAR, окурки считались бумажным мусором. Лишь позже, после того как было обнаружено, что ацетат целлюлозы, из которого изготовлены составные фильтры, требует около 10 лет для разложения [Novotny et al., 2009], сигаретные окурки были переведены в категорию пластмасс [OSPAR, 2010]. Недавно были разработаны и протестированы новые методы мониторинга, более подходящие для оценки степени загрязнения мезо- и микромусором песчаных пляжей [Haseler et al., 2019]. Цели данной работы: собрать и представить данные о степени загрязнения окурками пляжей Балтийского моря, основанные на различных методах мониторинга; показать и проанализировать пространственное распределение этого типа мусора в различных масштабах, начиная от пляжей с интенсивным использованием до отдельных и отдалённых пляжей в Германии и Литве; представить различные меры по снижению загрязнения и оценить их эффективность на основе полевых исследований; определить пригодность и результативность различных методов мониторинга пляжа для сбора пространственно-временных данных о загрязнении окурками.

Были проанализированы данные 2011–2018 гг. с 18 пляжей в Германии и 11 пляжей в Литве (рис. 10.4.1*a,б*). Исследовательская часть, нацеленная на обнаружение мест накопления окурков, проводилась на пляжах в Варнемюнде (Германия) и Ниде, Мелнраге, Каркле и Паланге (Литва). Варнемюнде – один из крупнейших пляжей Германии на побережье Балтийского моря шириной до 160 метров. В Литве были выбраны пляжи, принадлежащие к разным муниципалитетам и представляющие различные условия на пляже, касающиеся туристической деятельности и инфраструктуры.

Для отбора данных для этого исследования использовались различные методы отбора проб мусора и окурков от сигарет. Для пляжей Германии на Балтийском море были проанализированы три района, для которых данные были собраны с применением трёх различных методов: OSPAR (15 пляжей), Rake-метод (7 пляжей) и Frame-метод (4 пляжа). Два пляжа изучались всеми тремя методами (Дарс и Кегсдорф), шесть – двумя методами (Розенхаген, Пёль, Дарс, Кегсдорф, Хое Дюне и Варнемюнде). В Литве использовались методы OSPAR (10 пляжей) и Rake-метод (6 пляжей). Пять пляжей исследовались обоими методами. Метод OSPAR применялся в период с 2011 по 2014 г. на пляжах Германии (3 раза в год, 15 пляжей, 136 образцов) и в период с 2012 по 2016 г. на пляжах Литвы (4 раза в год, 9 пляжей, 86 образцов) [Balčiūnas, Blažauskas, 2014; Schernewski et al., 2018].

Rake-метод (метод граблей) [Haseler et al., 2018] (см. подробнее в части V) использовался в 2015 и 2018 гг. на пляжах Германии (7 пляжей, 52 образца) и в 2017 и 2018 г. на пляжах Литвы (8 пляжей, 28 образцов).



а



Рис. 10.4.1. Количество окурков (шт./м²) на пляжах Литвы (*a*) и Германии (б), оценённых по методам OSPAR, Rake-методу и Frame-методу Прямоугольники обозначают квартили 25% и 75%, центральная линия – медиана, усы – минимум и максимум

Frame-метод (метод рамок) [Haseler et al., 2019] (см. подробнее в части V) применялся в 2014–2017 гг. к четырём пляжам в Германии, всего было отобрано 35 образцов.

В двух странах (Германия и Литва) было выявлено существенное различие в количестве окурков на пляжах, которое оценивалось с помощью различных методик отбора проб. По методу OSPAR на пляжах Литвы и Германии было найдено одинаковое количество окурков на квадратный метр. На побережье Литвы процент окурков от общего количества мусора варьировался от 0% на пляже около трубопровода NordBalt до 34% на пляже Швянтойи. Наблюдалась значительная корреляция между количеством окурков и общим количеством мусора (r = 0.774, p < 0.01).

По Rake-методу, доля окурков от общего количества прибрежного мусора варьировалась от 0% на шести пляжах до 41% на пляже Паланги, и в среднем он составил 12.5%. Не было значительной корреляции между количеством окурков и общим количеством мусора (r = 0.082, p > 0.05) в исследуемых местах. На пляжах Германии на побережье Балтийского моря (по методу OSPAR) окурки составляли от 0 до 66.6% (в Кегсдорфе). Корреляция между количеством общего мусора и окурков была умеренной (r = 0.54, p < 0.05). По Rake-методу, окурки составляли от 7.14 (в Кегсдорфе) до 80% (в Ареншопе). В целом была высокая и значимая корреляция между общим количеством мусора и количеством окурков (r = 0.91, p < 0.05). Чтобы понять, почему существуют такие различия, изучаемые пляжи были классифицированы на основе:

- а) ежедневного количества посетителей на 100 м длины пляжа (0–10; 11–100; 101– 1000; >1000);
- б) тип пляжа (городской, загородный, сельский и удалённый/природный);
- в) наличие контейнера для сбора мусора (контейнер присутствует в зоне пляжа, в зоне парковки; контейнер отсутствует);
- г) чистка пляжа (не чистили, чистили вручную, чистили мусороуборочной машиной);
- д) тип пляжевых отложений (песчаный, галечный, каменистый/валунный). Существовала высокая значимая корреляция (> 0.7) числа окурков с двумя параметрами, такими как количество посетителей и тип пляжа, а также между уборкой пляжа и наличием мусорного контейнера, поэтому из дальнейшего анализа тип пляжа и наличие мусорного контейнера были исключены.

Анализ полного набора данных показал, что количество и процент окурков от общего количества морского мусора в основном зависели от числа посетителей и метода очистки пляжа. Разница была между двумя методиками выборки. На неочищенных пляжах (метод OSPAR) было обнаружено значительно больше окурков на кв. метр по сравнению с очищаемыми пляжами (вручную или мусороуборочной машиной), как и по сравнению по виду уборки – мусороуборочной машиной с ручной очисткой. На очищенных мусороуборочной машиной пляжах окурки составляли также наименьший процент от общего количества морского мусора.

Между двумя странами обнаружено различие: для Литвы не оказалось образцов с пляжей с галечным типом отложений, в то время как в Германии по методике OSPAR не проанализировано ни одного пляжа, где число посетителей на 100 м длины пляжа было бы >1000, а по Rake-методу – нет пляжей, где количество посетителей было меньше 100. В Германии не проанализировано ни одного пляжа, очищенного мусороуборочной машиной. В Литве значительно меньшее количество окурков и самый низкий процент общего мусора обнаружен на безлюдных пляжах.

Пять пляжей в Литве оценивались по методам OSPAR и Rake-методу, а шесть пляжей в Германии – по двум или всем трём методам. В Литве на пляжах Мелнраге, Немирсета и Паланга (метод OSPAR) (p < 0.05, df = 1) обнаружено больше окурков на кв. метр, в Немирсете и Паланге (p < 0.05, df = 1) более высокий процент окурков от общего количества мусора (Rake-метод) (рис. 10.4.1).

Чтобы понять пространственное накопление окурков в пределах одного пляжа, были исследованы четыре пляжа Литвы [Каtaržytė et al., 2020]. На этих пляжах зафиксирована существенная разница между найденным количеством окурков (p < 0.05, df = 3). Наибольшее их число обнаружено на городских пляжах: Мелнраге (среднее значение \pm стандартное отклонение: 0.22 ± 0.168 шт./м²) и Паланги (0.19 ± 0.136 шт./м²). Меньше на сельских пляжах: Каркле (0.11 ± 0.061 шт./м²) и Ниды (0.01 ± 0.010 шт./м²). Количество окурков на тех же участках подсчитывалось в течение двух дней подряд. В первый день количество окурков менялось от 0 шт./м² в разных местах до 0.6083 шт./м² (в Паланге, рядом с центральным входом на пляж). Во второй день число окурков варьировалось от 0 шт./м² до 0.280 шт./м² (на пляже Мелнраге, рядом с центральным вхо-дом на пляж).

Оценка данных показала, что в целом на пляжах Германии наблюдается более высокий уровень загрязнения окурками, чем в Литве. Однако доля курящих ежедневно в Германии и Литве одинакова, соответственно 16 и 20% населения [Eurostat, 2014].

Результаты работы [Kataržytė et al., 2020] показали, что окурки, относящиеся к макромусору, составляют от 16 до 85% от найденных окурков. Таким образом, с помощью мусороуборочных машин можно эффективно удалять скопления окурков, накопившихся на поверхности пляжа. Однако этот метод подходит только для песчаных пляжей, а также для открытой части пляжа. Исследования [Kataržytė et al., 2020] показывают, что окурки накапливаются неравномерно на пляжной территории: открытые пляжевые зоны были значительно чище, чем участки, близкие к пляжной инфраструктуре или природным объектам. Это может быть связано со следующими причинами: 1) различные объекты на пляжах, такие как скамейки, лестницы и другие объекты – удобные места для курильщиков; 2) эти объекты – своеобразные барьеры, возле которых скапливаются концентрирующиеся загрязнения. На побережье Литвы и Германии преобладает юго-западный ветер, который перемещает окурки на пляже, а в Литве ещё доминирует западный ветер, распределяющий мусор от уреза к тыльной части пляжа.

В заключение следует отметим, что для поддержания чистоты на пляжах необходимо использовать разные стратегии очистки, особенно важна ручная уборка в очистке мест накопления морского макромусора, когда использование мусороуборочных машин затруднительно.

221

Сильные и слабые стороны используемого метода мониторинга для оценки количества окурков от сигарет

Разработка методов мониторинга пляжей, которые позволили бы оценить степень загрязнения и принять соответствующие меры предотвращения таких загрязнений, является одной из важнейших задач. Сигаретные фильтры попадают под категории мезомусора и макромусора. Таким образом, используя стратегии мониторинга только для макромусора, количество окурков можно недооценить. Основываясь на результатах исследования [Kataržytė et al., 2020], недостаток метода OSPAR заключается в том, что осаждённый мусор отбирается только на поверхности, а при использовании Rake-метода (метод граблей) или Frame-метода (метод рамок) также отбирается песок с поверхности, но до некоторой глубины (30–50 мм), что значительно увеличивает количество собранных окурков, поскольку они могут быть распределены не только по горизонтали, но и по вертикали в такой песчаной колонке. Некоторые исследования показывают, что окурки также могут поступать на пляжи с городскими бытовыми стоками [Becherucci, SecoPon, 2014]. Метод OSPAR технически проще, в то время как осадки, погодные условия, размер фракции песка, галька могут усложнить отбор Rake-методом. Результаты этого исследования могут быть важны для управляющих прибрежными районами, природоохранных агентств и политиков.

§ 10.5. Оценка загрязнения морским мусором побережий Калининградской области (Россия) с использованием метода OSPAR

На пляжах и в прибрежной зоне Калининградской области остатки синтетических материалов, применяющихся в строительстве и берегоукреплении, оказались одним из основных видов морского мусора [Esiukova, 2017; Esiukova et al., 2018; Есюкова и др., 2018а]. Интенсивное судоходство, рыболовство, порты и судоремонтные заводы, развивающаяся промышленность и торговля, активное строительство в прибрежной зоне, туристическая и рекреационная деятельность и др., – всё это можно отнести к источникам загрязнения морской среды, вносящим вклад в распределение морского мусора на пляжах области.

Для оценки загрязнения морским макромусором были выбраны шесть городских и поселковых пляжей на побережье Калининградской области (рис. 10.5.1): (1) Балтийская (Вислинская) коса; (2) пляж г. Балтийска, (3) пляж пос. Янтарного (признанный в 2016 г. одним из лучших пляжей в мире по удобству и чистоте; (4) пляж г. Пионерского; (5) пляж Зеленоградска – корень Куршской косы; (6) пляж национального парка «Куршская коса» в районе пос. Морское.

Для классификации морского мусора применяется метод OSPAR [OSPAR, 2010]. Исследования проведены в три сезона 2019–2020 гг. (июль, октябрь, январь). Пляжи разбиты на две группы: первая – пос. Балтийская коса, г. Балтийск, пос. Янтарный;



Рис. 10.5.1. Карта с точками мест отбора проб в ходе экспедиций в 2019–2020 гг. Цифрами обозначены пляжи:

1 – пос. Балтийская коса; 2 – г. Балтийск; 3 – пос. Янтарный; 4 – г. Пионерский; 5 – Зеленоградск;

6 – «Куршская коса», пос. Морское. Справа показаны пляжи, на которых производился мониторинг

вторая – г. Пионерский, Зеленоградск, пос. Морское. Каждая группа исследовалась в один день, погода выбиралась после шторма. Координаты каждой точки мониторинга отмечались с помощью GPS.

За три исследуемых месяца (июль, октябрь, январь) [Лобчук, Килесо, 2019] найдено на шести пляжах 9530 предметов антропогенного морского мусора (табл. 10.5.1). Все собранные образцы заносились в протоколы метода OSPAR. Согласно этому протоколу найдено 54 вида различного мусора, но только 12 из них регулярно обнаруживались на всех шести пляжах и во все сезоны. Предметы, которые было трудно классифицировать согласно методике, отнесли в раздел «другие объекты».

В таблице 10.5.1 показано, что в июле максимальное количество найденных образцов антропогенного мусора было в г. Пионерском (728 шт. или 29.7% от общего числа обнаруженных образцов). В октябре – на пляже Зеленоградска (2216 шт. или 55%). В январе грязнее всех оказался пляж пос. Янтарного (1022 шт. или 33.6%).

Пляж	Июль		Октябрь		Январь	
	ШТ.	%	шт.	%	шт.	%
Балтийская коса	362	14.8	377	9.4	416	13.7
Балтийск	165	6.7	312	7.7	197	6.7
Янтарный	563	22.9	461	11.4	1022	33.6
Пионерский	728	29.7	226	5.6	334	11.0
Зеленоградск	303	12.3	2216	55.0	619	20.3
Морское	333	13.6	439	10.9	457	15.0
Всего	2454	100	4031	100	3045	100

Таблица 10.5.1 Распределение морского антропогенного мусора по сезонам

Распределение морского антропогенного мусора по сезонам неравномерно, никаких зависимостей выявлено не было. Вероятнее всего, оно зависит от посещаемости пляжей и штормовых ветров, которые выносят мусор на берег [Лобчук, Килесо, 2020].

В летний месяц количество мусора на кв. метр меньше, чем в осенний и зимний периоды; возможно, это связано с тем, что мусор с пляжей убирается городскими службами или волонтерами.

Пик загрязнения пляжа в Зеленоградске связан с погодными условиями и большой его посещаемостью. Продолжительный ветер, послештормовая съёмка и скопление людей дали такой результат. Увеличение количества мусора на пляжах в Янтарном и Морском зимой также связано с погодными условиями и туризмом. Данные пляжи – любимые места отдыха жителей области и туристов, зима 2019–2020 гг. была тёплой, бесснежной и располагала к поездкам на море (рис. 10.5.2).

На остальных пляжах разброс антропогенного макромусора небольшой, летом – от 0.06 шт./м² в Балтийске до 0.14 шт./м² на Балтийской косе, осенью – от 0.03 шт./м² в Пионерском до 0.15 шт./м² в Морском (Зеленоградск не учитывается) и зимой – от 0.05 шт./м² в Пионерском до 0.26 шт./м² в Янтарном. Исключая выброс в Зеленоградске средняя концентрация загрязнения пластиковым мусором по всем данным для пляжей Калининградской области составляет 0.13 шт./м², средние по сезонам – 0.12, 0.12 и 0.15 шт./м² для лета, осени и зимы соответственно.

Анализ всех собранных образцов показал, что основные виды антропогенного мусора: пластик – 25%, пенополистирол – 17%, и сигаретные фильтры – 16%, геосинтетика, мусора из этого материала было 16%. Парафин, пластиковые стаканчики и крышки от бутылок, воздушные шары и ленты, пеллеты – по 2% от всего собранного макро- и мезомусора. Из данных видно, что пластик или изделия из него – 90% от всего собранного мусора на побережье Калининградской области.

Классификация мусора по категориям OSPAR показала (рис. 10.5.3), что для некоторых образцов единого источника установить не удаётся, поэтому они отнесены к категории «другое».



Рис. 10.5.2. Распределение концентраций антропогенного морского мусора по пляжам Калининградской области в разные сезоны года

Основные источники загрязнения морским антропогенным мусором – туризм (58%), строительство (27%) и рыболовство (8%). В категории «туризм» выделили отдельно окурки и сигаретные пачки, они составляют 65% от всех исследуемых образцов из этой категории. Категория «строительство» является источником мусора – 45.1% в Зеленоградске и 5.2 % на Балтийской косе. Категория «активная деятельность» (воздушные шары и ленты, подарочные упаковки) и «рыболовства» невелик по сравнению с двумя предыдущими источниками и меняется от 0.9 до 8.8%. Выделяется лишь Балтийск – в категории «рыболовство» (канаты, рыболовные сети и снасти) до 10.5%.

Таким образом, доминирующий вид антропогенного морского мусора на побережье Калининградской области – пластик: в общей сложности около 90% от всех собранных образцов. Сигаретные фильтры (16%), пенополистирол (17%) и геосинтетика (14%) – самые распространённые образцы мусора, найденные на пляжах области [Лобчук, Килесо, 2020]. Количество образцов, собранных на пляже протяжённостью 100 м, варьировалось от 165 штук (0.06 шт./м²) в Балтийске до 2216 штук (1.47 шт./м²)



■туризм □рыболовство ⊠строительство ■активная деятельность ■другое

Рис. 10.5.3. Основные источники загрязнения на пляжах Калининградской области

в Зеленоградске в сезон. Не обнаружено чёткой взаимосвязи между загрязнением пляжа с сезоном года. Метод OSPAR подходит для классификации, идентификации и для определения источников загрязнения пляжей Калининградской области.

§ 10.6. Пластик и микропластик на песчаных пляжах Юго-Восточной Балтики (Калининградская область, Россия)

В данном параграфе представлены оценки уровня загрязнения макро-, мезо-, микропластиком и парафином пляжевых осадков в российском секторе юго-восточной части Балтийского моря [Esiukova, 2017; Есюкова и др., 2017]. После эпизодов штормов и послештормовых явлений вдоль пляжа формируются валы водорослей, различного мусора, парафина и янтаря (плотность янтаря 1.05–1.09 г/см³) выносимые на берег волнами (см. рис. 10.6.1ВК). Отбор проб (60 образцов) из верхнего слоя (до глубины 2 см) на пляже (область линии штормового заплеска) в 13 различных районах калининградского побережья в период с июня 2015-го по январь 2016 г. (рис. 10.6.1) производился с использованием деревянной рамки площадью $S = 0.15 \text{ м}^2$, с помощью совка для отбора проб. Обязательно проводилась фотосъёмка, образцы упаковывались в пластиковые пакеты с маркировкой и вёлся протокол. В каждом из 13 районов (с различной антропогенной нагрузкой) отбиралось 2–7 образцов из разных точек штормового заплеска на некотором удалении друг от друга.

Собранные образцы были высушены, взвешены и просеяны через каскад сит (5; 1; 0.5 мм). Фрагменты макро- и мезомусора (>2.5 см и >5 мм соответственно) отбирались вручную с помощью пинцета, подсчитывались, их фотографировали, взвешивали (данные вносились в протокол). Затем с помощью оптического микроскопа и УФ-лампы типа BLB с пиком излучения на 365 нм отбирались частицы крупного МП (>1–5 мм) (рис. 10.6.2). Освещение образца УФ-лампой вызывает флуоресценцию многих видов пластмасс, что делает визуальное обнаружение намного более эффективным.



Рис. 10.6.1. Карта расположения районов отбора пляжевых проб (фото Е.Е. Есюковой)



б

а

2 d d e

Рис. 10.6.2. Примеры образцов крупного МП: *а* – вспененный пластик; *б* – гранулы; *в* – пеллеты; *г* – фрагменты; *д* – плёнки; *е* – волокна (фото Е.Е. Есюковой)

К 20% образцов дополнительно применялся более детальный метод анализа – модифицированный метод NOAA [Masura et al., 2015; Zobkov, Esiukova, 2017a]. Модифицированный метод NOAA состоит из следующих основных этапов: плотностная сепарация 400 г образца с ARPs в растворе ZnCl, (плотность 1.6 г/мл) → жидкое окисление $(H_2O_2 (30 \%)$ с добавлением катализатора Fe(II) при температуре 75 °C) \rightarrow удаление фракции кальцита раствором HCl → фильтрация на сетке 174 мкм → флотирование в разделителе в растворе ZnCl₂ (плотность 1.6 г/мл) → фильтрация на сетке 174 мкм [Esiukova, 2017]. Окончательный анализ проводился на стереомикроскопе (Micromed MC2 Zoom Digital) с увеличением от 10× до 40× на поверхности фильтра в соответствии с рекомендациями по определению МП [Norén, 2007]: (1) клеточная структура и другие органические формы у частиц отсутствуют; (2) волокна должны иметь равномерную окраску и толщину по всей длине, не сегментированы; (3) цветные частицы однородно окрашены; (4) частицы должны иметь чистый и равномерный цвет. Не весь материал органического происхождения был полностью окислен (например, щепки, хитин, часть кальцитовой фракции), но он становился мягким и распадался на волокна и удалялся пинцетом. В то же время было замечено, что из-за химической реакции между Н₂O₂ и полимерами цвет части фрагментов и волокон становился более блёклый, а некоторые цветные частицы – достаточно хрупкими. Также было

227

в

отмечено, что фрагменты мезо-, макропластика со следами деградации после сушки становятся хрупкими, и при просеивании высушенного образца некоторые фрагменты пластика распадались на более мелкие кусочки, переходя из одного размерного ряда (мезо-, макропластик) в разряд МП. Этот эффект особенно касается фрагментов одноразовой посуды и предметов, изготовленных из PS, EPS или PP.

Необходимо остановиться ещё на одном дополнительном отборе образцов с поверхности пляжа: во время экспедиций были отмечены довольно крупные куски парафина (до 300 г), которые находились в различных зонах пляжа. Однако большая часть парафина (в виде россыпи) располагалась именно на линиях штормовых и текущих заплесков (см. рис. 10.6.2ВК). В основном парафин имеет форму «айсбергов», «хлопьев» или «обмылков» около 1–3 см белого, желтоватого или светло-бежевого цвета с запахом нефтепродуктов. Чаще всего куски парафина загрязнены песком, водорослями и другими частицами органического происхождения, налипшим мусором. Относительно низкая температура плавления парафина, его низкая плотность и высокая пластичность – причина налипания различных видов мусора на его поверхности, а также попадания песка и мусора внутрь образующихся трещин и изломов. Выброс парафина на побережье Калининградской области в частности и на побережье Балтийского моря в целом происходит достаточно часто [Esiukova, 2017; Есюкова и др., 2017]. Поэтому было проведено дополнительное исследование образцов парафина, собранных во всех 13 районах побережья, чтобы оценить, насколько парафин загрязнён частицами МП. Каждый предварительно взвешенный небольшой кусочек парафина заливали горячей водой, он плавился и всплывал в виде плёнки на поверхность воды, при этом прилипший к парафину песок оседал на дно. Образец охлаждали при комнатной температуре в течение 24 часов. Затвердевший парафин аккуратно собирали с поверхности воды, сушили и взвешивали, затем рассматривали с помощью оптического микроскопа и УФ-лампы на предмет присутствия частиц пластика. Осевший песок отфильтровывали, сушили, взвешивали и также анализировали под микроскопом на предмет его загрязнения МП. Этот предложенный автором [Esiukova, 2017] достаточно простой метод позволил оценить степень загрязнённости парафина как песком, так и МП.

Отметим также, что в ходе анализа образцов были выделены в отдельные категории следующие типы найденных объектов: макро-, мезо-, микропластик, парафин, янтарь.

Анализ показал, что пластиковый мусор встречается абсолютно во всех точках отбора проб и в любой период года. В отобранных образцах песка минимальное/максимальное процентное содержание: (1) макро-, мезопластика составило от 0.06 до 8.94% от массы сухого образца; (2) крупного МП – от 0.01 до 0.84%; (3) парафина – от 0.03 до 8.66%, янтаря – от 0 до 6.87%. Для МП эти значения могут быть недооценены, так как есть вероятность не заметить небольшие, обесцвеченные или прозрачные частицы пластика среди других обломков. Следующие значения в среднем могут охарактеризовать загрязнённость калининградских пляжей микропластиком: 0.05–2.89 мг на грамм сух. веса (или 0.37–7.33 г/м²; 42–1150 шт./м²; 1.3–36.3 шт./кг сух. веса), с минимальными/максимальными значениями 80·10⁻³–8.38 мг на грамм сух. веса (или 0.067–16 г/м²; 7–5560 шт./м²; 0.2–175.3 шт./кг сух. веса). Качественный (вид/тип) и количественный состав МП (по убыванию): вспененный пластик (в основном XPS / EPS) – 234.1±176.9 шт./м², фрагменты (лом) – 20.8±15.8 шт./м², синтетические волокна и нити – 18.7±8.6 шт./м², пластиковые плёнки – 10.5±6.1 шт./м², пеллеты – 7.6±7.1 шт./м², гранулы – 1.7±2.3 шт./м². С подробным описанием и таблицами результатов исследований можно ознакомиться в статье [Esiukova, 2017].

В парафине частицы МП обнаружены в 92% образцов, а также органические частицы (водоросли, трава, хитин – фрагменты насекомых и зоопланктона), частицы янтаря и древесного угля. Песок, осевший на дно, составил около 31.0±5.8% от первоначальной массы образца парафина. МП в основном был представлен фрагментами вспененного пластика, синтетических волокон и пластиковых плёнок. Анализ показывает, что содержание МП в образцах парафинов в среднем составляет 31.1±18.8 шт. на образец, или 11479±10785 шт. на килограмм образца парафина, или 47628±47567 шт. на килограмм песка из образцов парафинов. Эти значения содержания МП в парафине на три порядка больше, чем в окружающих пляжевых отложениях. Это указывает на то, что лёгкий и довольно липкий парафин (особенно неровные, в трещинах кусочки), собранный на пляже с линии заплесков, – эффективный «аккумулятор» различных видов загрязнения (рис. 10.6.3).





Рис. 10.6.3. Парафин, собранный в различных районах калининградского побережья: *a* – примеры образцов парафина; *б* – частицы МП (фрагменты пенополистирола) и волокна, выделенные из образцов парафина (после плавления/кристаллизации) (фото Е.Е. Есюковой)

Выводы

Таким образом, все обследованные пляжи оказались загрязнены пластиком и МП, а парафин и янтарь были частыми сопутствующими компонентами. Но сравнение с пляжами по всему миру показывает, что пляжи Калининградской области достаточно чистые (в среднем 1.3–36.3 шт./кг сух. веса; от 0.2 до 175.3 шт./кг сух. веса).

Следующий важный вывод: нет очевидного различия в загрязнённости пляжей с высокой (возле городов-курортов) и низкой (на достаточно пустынных малопосещаемых участках берега) антропогенной нагрузкой – пластиковый мусор распространен вдоль всего побережья, что говорит о большом влиянии течений и ветровой нагрузки (особенно штормовых эпизодов) на транспорт пластика в прибрежной зоне.

Далее, оказалось, что преобладающим типом обнаруженного загрязнения МП является вспененный пластик (в основном XPS / EPS).

И наконец, парафин, источником которого являются в основном сбросы загрязнённых вод с судов, способствует накоплению МП (эффективный «накопитель» различных видов загрязнения). Перевозка танкерами нефтепродуктов, активное судоходство и рыболовство, разработка нефтяных месторождений и т.д., – всё это негативно влияет на экологическую обстановку в прибрежной зоне Балтийского моря и делает задачу регулярного контроля прибрежной зоны всё более актуальной.

§ 10.7. Трёхмерное распределение антропогенных микрочастиц в толще песчаных пляжей

В данном параграфе пойдет речь об изучении загрязнения антропогенным микромусором толщи песчаных пляжей Балтийского моря [Chubarenko et al., 2018a; Есюкова, Чубаренко, 2018; Есюкова, Чубаренко, 2019a]. Задача исследований заключалась в выявлении особенностей и причин трёхмерного распределения частиц МП в толще пляжа в пределах песчаных пляжей Балтийского моря, определении фоновых концентраций МП, установлении размерного диапазона МП в толще пляжа и связи с гранулометрическим составом пляжевых отложений.

Образцы осадков с пляжей отбирались на побережье Калининградской области (российский сектор юго-восточной части Балтийского моря) 5 мая (I), 6 мая (II) и 27 мая (III) 2016 г. (рис. 10.7.1). Балтика – это бесприливное море, и приливы в изучаемом районе не превышают 3 см [Medvedev et al., 2016], но при частых сильных ветрах и штормовых эпизодах высота волн может достигать 10 м [Feistel et al., 2008]. Вместе с сезонным ходом изменения уровня воды в Балтийском море это приводит к абсолютному диапазону изменений уровня моря на побережье – более 2 м (станция Балтийск) [Лазаренко, Маевский, 1971; Навроцкая, Чубаренко, 2013].

Для этого исследования были выбраны пляжи со значительно отличающейся антропогенной нагрузкой: I – посещаемый пляж у пос. Коса на Балтийской (Вислинской) косе; II – песчаное побережье в отдалённом и безлюдном районе Вислинской косы; III – побережье рядом с городским пляжем популярного курорта города Зеленоградска. Отбор проб на пляжах выполнялся: (1) из вертикальных ям, выкопанных до уровня морской воды (в глубину от 48 до 143 см на участках I, II и III) на линиях штормового заплеска посередине зимней бермы (8–17 м от уреза); (2) из стенки лестницы, выкопанной на уступе пляжа у уреза (область прибойной зоны последнего шторма на участке I); (3) на поверхности пляжа на линиях штормовых заплесков и вне их (на участках I, II и III).



Рис. 10.7.1. Карта Калининградской области с указанием мест отбора проб: І – пляж у пос. Коса на Балтийской (Вислинской) косе 5 мая 2016 г.; II – удалённый пляж на Вислинской косе 6 мая 2016 г.; III – популярный городской пляж в курортной зоне Зеленоградска 27 мая 2016 г. (фото Е.Е. Есюковой и И.П. Чубаренко)

Отбор образцов (рис. 10.7.2) *в ямах* (на участках I, II) проводился послойно с использованием цилиндрического пробоотборника (металлическая труба диаметром 15 см, высота 8 см) и сапёрной лопатки с рукояткой, установленной под углом 90 градусов к черенку лопаты – от поверхности до уровня появления морской воды на дне ямы. Для установления уровня поверхности пляжа использовалась длинная жёсткая планкауровень, от которой складным строительным метром измерялась глубина. На участке (I) *из лестницы на склоне у уреза* (выкопано семь ступеней до уровня морской воды) из вертикальных стенок пяти ступеней отбор проб песка (по 100–170 г) проводили с помощью металлического совка из визуально разных слоёв (пески разного цвета и



а



б



Рис.10.7.2. Отбор пляжевых образцов: верхняя панель *а* – из ям; средняя панель *б* – из стенок лестницы; нижняя панель *в* – с поверхности пляжа двумя методами (фото Е.Е. Есюковой, И.П. Чубаренко)

гранулометрического состава). Для проведения сравнительного анализа с данными, полученными ранее для пляжевых осадков в поверхностном слое [Esiukova, 2017], на линиях штормовых заплесков (верхний слой до глубины 2 см) на всех участках (I, II и III) вблизи расположения ям отбирались образцы песка с площади 0.15 м² с использованием деревянной пробоотборной рамки и металлического совка. И дополнительно на участке отбора проб (III), чтобы исследовать изменчивость распределения МП вдоль пляжа, были собраны образцы из верхнего слоя 8 см с помощью того же пробоотборника, что и для ям, в четырёх точках вдоль середины пляжа (16–18 м от уреза) с интервалом 10 м, независимо от местоположения линии штормового заплеска. Из этих образцов только одна точка находилась на линии заплеска, две точки (наиболее близко расположенные к яме) располагались между морем и линией заплеска, а одна точка (самая удалённая от ямы) – между линией заплеска и авандюной. Все образцы были упакованы в новые полиэтиленовые пакеты с замком-струной и доставлены в лабораторию.

В лаборатории образцы сушили при комнатной температуре, взвешивали с точностью 0.1 г и просеивали с применением каскада из трёх сит с размером ячеек 5; 1 и 0.5 мм. Материал, оставшийся на ситах, собирали и визуально сортировали. Сито с промежуточным размером ячейки 1 мм использовалось для предотвращения перегрузки сита 0.5 мм. После отбора частиц МП, визуально идентифицируемых в песке на сите 1 мм, остатки песка снова добавляли к песку из сита 0.5 мм для дальнейшей обработки. Те части образца, которые прошли через сито 0.5 мм, в анализе не использовались. Материал, собранный из сит на этом предварительном этапе, сортировался вручную для отделения частиц МП от органического мусора (сушеные водоросли, частицы хитина, раковины ракушки и т.д.) и других предметов (янтарь, древесный уголь, парафин и т.д.). При необходимости применялась ручная лупа, оптический микроскоп с 40-кратным увеличением и УФ-лампа. Для обнаружения МП на фильтрах и лабораторной посуде использовалась УФ-лампа типа BLB с пиком излучения на 365 нм.

Выделены следующие виды мусора: мезо-, макропластик (>5 мм; >2.5 см), микрочастицы (<5 мм), парафин, янтарь, органическое вещество, древесный уголь, шлак, слюда, ракушки, галька. Мусор антропогенного происхождения (большая часть которого – пластик) взвешивался на лабораторных весах (точность 0.1 г); другие ингредиенты оценивались только качественно (нет/мало/много). На этом этапе были собраны довольно крупные частицы, а «пластики» визуально идентифицированы с помощью УФ-лампы, механического воздействия [Qiu et al., 2016; Bagaev et al., 2017], тестирования горячей иглой [Lusher et al., 2017].

Модифицированный метод NOAA для извлечения из образцов МП (согласно [Zobkov, Esiukova, 2017а]), разработанный на основе рекомендаций NOAA [Masura et al., 2015], применялся к части образца, оставшегося между ситами 5 и 0.5 мм. Подробное описание метода приведено в главе 12.2, краткое описание – в параграфе 10.6. Окончательный анализ проводился на стереомикроскопе (Micromed MC2 Zoom Digital) с увеличением от 10× до 40× на поверхности фильтра в соответствии с рекомендациями по определению МП [Norén, 2007] (см. § 10.6). Результаты представлены в количестве частиц на 1 кг сухого веса (шт./кг сух. веса).

Результаты анализа

Во всех 52 обработанных пробах с трёх пляжей из различных горизонтов их толщи содержались микрочастицы антропогенного происхождения. Типы выделенных частиц МП: фрагменты, плёнки и хлопья, а также волокна и нити. Эта классификация основана на общей форме частиц: 3-мерная (все три основных размера сопоставимы), 2-мерная/плоская (гибкие плёнки и более или менее жёсткие хлопья) и 1-мерная/длинная (волокна, нити, лески).

Концентрации в отдельных образцах варьируются от 2 до 572 шт./кг сух. веса, при этом среднее значение – 108 шт./кг сух. веса, а среднее значение, исключая образцы из штормовых заплесков и слоёв с пиковыми концентрациями (лестница на уступе, яма (II) слои 6 и 9) – всего 56 шт./кг сух. веса. С более подробной информацией о распределении МП в образцах толщи и на поверхности пляжа можно ознакомиться в статье [Chubarenko et al., 2018а]. Количественное распределение МП в образцах приведено в таблице 10.7.1, дополнительно отметим особенности различных видов МП в образцах.

Максимальные концентрации МП во всех трёх районах найдены в пределах штормовых заплесков на поверхности пляжа – около 400–600 шт./кг сух. веса. Два отчётливых слоя с одинаковым уровнем загрязнения (около 300 шт./кг сух. веса) обнаружены в толще пляжа на участке II на глубине 40–48 и 64–72 см ниже поверхности пляжа (что соответствует высоте 97–105 и 73–81 см над средним уровнем моря (aMSL)). За этими значениями следуют концентрации МП на уступе в районе зоны текущего заплеска – около 150–450 шт./кг сух. веса. В толще пляжевых отложений (исключая явно пиковые точки) средние концентрации на порядок меньше (около 10–20 и до 100 шт./ кг сух. веса), с аналогичными характеристиками загрязнения, характерными для поверхности пляжа за пределами полос штормовых заплесков (15–118 шт./кг сух. веса).

Таблица 10.7.1

Район	Μαςτο οτόρηο	Волокна, шт./кг сух.	Плёнки и хлопья,	Фрагменты, шт./кг	
Тайон	Meero oroopa	веса	шт./кг сух. веса	сух. веса	
Ι	Линии заплесков	5-14	3-8	31-365	
II	Линии заплесков	307-325	8-17	14-60	
III	Линии заплесков	241-335	19-92	124-218	
III	8 см поверхностный слой	13–117	0-2	0-1	
Ι	Яма	8-132	0-14	0-6	
Ι	Яма/ступени	117-393	6-19	0-19	
II	Яма	11-316	1-30	0-27	
III	Яма	2-15	0-2	0-1	

Количественное распределение различных форм частиц МП в образцах

Средние концентрации МП для толщи пляжа (за исключением нескольких пиковых слоёв) имеют один и тот же порядок величины во всех трёх районах: 28 шт./кг сух. веса на пляже у посёлка на Балтийской косе, 63 шт./кг сух. веса на удалённом малопосещаемом пляже и 7 шт./кг сух. веса на городском популярном пляже, где регулярно проводится уборка территории. В частности, по абсолютным значениям, самый загрязнённый пляж в нашем случае – самый удалённый и пустынный, а самый посещаемый пляж имеет наименьшее загрязнение. Очевидно, что уборка не удаляет микрочастицы из толщи пляжа, поэтому эта разница имеет неантропогенную причину и должна быть отнесена к естественным колебаниям фоновых значений.

Распределение частиц МП по глубине неравномерно и не имеет какой-либо тенденции. Важно то, что поверхностное загрязнение не отражает содержание МП в толще осадка: в нашем случае только около 3% (I), 1.5% (II) и 4.5% (III) от общего количества частиц МП в ямах находится в поверхностном слое толщиной 8 см. Средние (для данного участка отбора проб) концентрации МП в поверхностном 2-сантиметровом слое штормовых заплесков (т.е. в наиболее загрязнённых образцах из района отбора проб) также не связаны со средними концентрациями в толще пляжа: их соотношение составляет около 7300% для городского пляжа III, 400% для пустынного пляжа II и 600% для обычного пляжа I. Таким образом, сильно загрязнённая полоса штормового заплеска (средняя концентрация МП 513.5 шт./кг сух. веса) находится на поверхности над относительно чистой песчаной толщей пляжа (в среднем 7 шт./кг сух. веса) района I, в то время как наиболее загрязнённая толща удалённого труднодоступного пляжа II (в среднем 90.5 шт./кг сух. веса) имеет на поверхности штормовые заплески со средним уровнем загрязнения (в среднем 365.5 шт./кг сух. веса).

Известно, что характерный признак пляжевых отложений – сложная слоистость, сформированная прослойками различного состава и мощности [Павлидис, Щербаков, 1995]. На пляжах в ямах во всех трёх районах (I, II, III) мы наблюдали присутствие прослоек – визуально разные слои (песок разного цвета и гранулометрического состава), включения гальки разной крупности, ракушки или других природных ингредиентов (см. рис. 10.7.1.ВК). Подобная картина наблюдается на всех песчаных побережьях Юго-Восточной и Восточной Балтики.

Частицы МП оказываются чрезвычайно мобильными в морской среде: в настоящее время они обнаруживаются по всему океану, от Арктики до Антарктики, от поверхности океана до донных отложений глубоких океанических впадин, а их концентрация в донных отложениях и на пляжах не была связана с локальной антропогенной нагрузкой, близостью портов или наличием устьев рек и т.д. [GESAMP, 2015; UNEP 2016; Miller et al., 2017; Esiukova, 2017]. С другой стороны, некоторые наблюдения показывают, что естественные океанографические процессы определяют распределение микрочастиц. Действительно, загрязнение МП на поверхности пляжа сильно варьируется: вдоль береговой линии оно неоднородно из-за воздействия циркуляционных ячеек вдольбереговых течений в прибрежной зоне [Chubarenko, Stepanova, 2017], в то время как поперек пляжа наблюдаются явные максимумы на полосах штормового заплеска, сформированных при непосредственном воздействии поверхностных волн (см., например, [Esiukova, 2017]). По вертикали неравномерное трёхмерное распределение МП на глубине до 2 м подтверждается наблюдениями на океаническом приливном пляже Бразилии [Turra et al., 2014] и также объясняется океанографическими, а не антропогенными причинами. Таким образом, во всех этих случаях изменчивость концентраций МП связана с природными / океанографическими условиями. С подробным описанием вероятных причин формирования трёхмерного распределения МП в толще пляжа и причинами такого распределения можно ознакомиться в статье [Chubarenko et al., 2018а].

Распределение МП по размерам

Все образцы содержали волокна, которые были отнесены к цветным и бесцветным. К группе бесцветных причислены в основном полупрозрачные волокна, которые доминировали, а также с оттенками серого, чёрного и бежево-золотистого. Волокна, явно имеющие антропогенное происхождение, – это в основном блестящие розовые, синие, голубые, красные и зелёные с диапазоном длин от ~0.5 мм до нескольких сантиметров, различной толщины, упругие, запутанные или изогнутые. Найденные плёнки и хлопья были преимущественно полупрозрачные серые, чёрные, белые и бежевые, а также непрозрачные, матовые, синие, зелёные и жёлтые в размерном диапазоне от 0.5 до 1–3 мм в длину. Как правило, присутствовали плёнки истёртые, со следами сильной деградации, со следами биообрастания, рваные, скрученные. На линиях заплесков во всех трёх местах (I, II, III) отмечено повышенное содержание частиц пенополистирола, что хорошо согласуется с наблюдениями в других точках калининградского побережья [Esiukova, 2017]. Кроме того, в ямах также были обнаружены частицы пенопласта, деформированные и со следами биообрастания.

Довольно интересный и неожиданный результат получен при анализе распределения по размерам частиц МП, извлечённых из описанных выше проб пляжевых отложений. В ранее опубликованных работах о распределении по размерам МП, плавающих на поверхности воды в Средиземном море, Атлантическом, Тихом и Северном Ледовитом океанах [Cózar et al., 2014; 2017], показано, что количество фрагментов и микрочастиц увеличивается с уменьшением размера в соответствии со степенным законом (со степенным показателем, близким к 3) только до определённого размера частиц – около 10 мм, с дальнейшим более медленным ростом количества элементов до максимума при размере 0.8–1 мм. Ниже этого значения наблюдается хорошо выраженное сокращение количества частиц, связанное в основном с биологическими причинами: либо с поглощением биотой, либо с биообрастанием и оседанием, то есть в обоих случаях просто удалением более мелких частиц с поверхности. Увеличение числа фрагментов меньшего размера в пределах степенной части объяснено и правильно математически обосновано Кожар с соавторами [Cózar et al., 2014] путём регулярного дробления пластикового объекта определённого объёма (подробнее см. Приложение к [Cózar et al., 2014]). Рассматривая морские и океанские побережья во время сильных штормов с огромной кинетической энергией как эффективную мельницу для антропогенного мусора, для балтийских пляжей ожидалось получить закон фрагментации Кожара [Cózar et al., 2014] во всем анализируемом диапазоне размеров МП. Однако во всех анализируемых образцах из толщи калининградских пляжей не

обнаружено фрагментов мусора размером более 10 мм, и только 5 частиц находились в диапазоне от 3.5 до 10 мм. Таким образом, не удалось проверить закон фрагментации Кожара [Cózar et al., 2014] для более крупных частиц. В то же время 98% найденных объектов попадают в диапазон от 3.5 до 0.18 мм (самые маленькие частицы, обнаруживаемые нашими методами), а 18% частиц находятся в диапазоне от 0.6 до 0.8 мм. Распределение размеров неожиданно совпало с распределением для частиц, плавающих на поверхности океана [Cózar et al., 2014]: максимум для того же размера около 0.8 мм. Более того, при анализе распределения плавающих частиц в зависимости от скорости ветра Кожар с соавторами [Cózar et al., 2014] обнаружили, что пик 0.8 мм особенно характерен для более высокой скорости ветра. Для настоящего исследования это сходство ещё раз подтверждает океанографические, а не антропогенные причины пространственного, временного и размерного распределения частиц МП в толще песчаных пляжей.

В более широком контексте наблюдения одного и того же распределения по размерам в принципиально разных естественных морских средах – для частиц, плавающих на поверхности далеко в открытом океане, и для частиц (в основном тонущих) из зоны энергетической фрагментации на штормовых побережьях – указывают на то, что ни одно из характерных для этих сред внешних условий не определяет такое распределение. Здесь мы можем только предположить, что причина может быть в свойствах антропогенных материалов: попадая в океан или прибрежную зону моря в виде более крупных (пластиковых) объектов, фрагменты размером менее 10 мм уже достаточно долго находились в морской среде, а их дальнейшее дробление происходит быстрее из-за усталости самого материала. Конкретное значение размера наиболее распространённых частиц МП, которое для плавающих осколков было связано [Cózar et al., 2014] со шкалой Колмогорова (от 0.3 до 2 мм для турбулентности, вызванной ветром) и размерно-избирательным влиянием океанической турбулентности на всплывающие частицы, в случае фрагментации на пляже могут быть связаны с гранулометрическим составом песка (0.1–1.5 мм), который служит основным абразивным материалом. Независимо от того, определяет ли фрагментация в штормовой прибрежной зоне распределение по размерам антропогенных частиц в морях и океанах, это кажется очень важным процессом в переходе крупных фрагментов пластмасс в микро- и наномасштаб.

Выводы

Трёхмерное распределение антропогенных микрочастиц (0.5–5 мм) внутри тела и на поверхности песчаных пляжей имеет очевидные океанографические (не антропогенные) причины, что подтверждено данными [Chubarenko et al., 2018а] для бесприливного Балтийского моря с суровым ветроволновым режимом и сезонными колебаниями уровня моря, и полностью согласуется с выводами [Turra et al., 2014], которые получены для приливных океанских побережий Бразилии. Чередование областей фоновых и пиковых концентраций МП наблюдается и по вертикали (в толще), и на поверхности (вдоль и поперек) пляжа [Chubarenko et al., 2018а]. В теле пляжа [Chubarenko et al., 2018а] и в песках подводных склонов [Zobkov, Esiukova, 2017а] фоновый уровень загрязнения МП одинаков. Таким образом, осадки пляжей и донные осадки подводного склона прибрежной зоны моря в равной степени загрязнены и регулярно обмениваются частицами антропогенного мусора, в том числе и МП, как это происходит с натуральными осадками (песками, янтарем, галькой различной крупности, органическими осадками и т.д.) под действием ветрового волнения [Masselink, Kroon, 2009].

Пиковые уровни загрязнения в теле пляжа (на порядок превышающие фоновые значения) могут быть отнесены на счёт определённых штормовых эпизодов. Пиковое загрязнение МП оказалось связанным с более крупнозернистыми песками [Chubarenko et al., 2018а], что подтверждается наблюдениями [Turra et al., 2014]. Это указывает на то, что источник МП – морские воды, а не пляжевые пески или антропогенная деятельность: наиболее загрязнены те слои из толщи пляжевых отложений, которые подвергались воздействию сильных штормовых волн и «отфильтровывали» МП из объёма воды, накатывающей на берег. Этот вывод подтверждается, в частности, повышенным содержанием волокон, которые являются в толще воды доминирующим типом МП [Bagaev et al., 2017].

Преобладание волнового (над ветровым) механизма выбрасывания на берег частиц МП подтверждается тестированием на плавучесть: 9/10 частиц МП, извлечённых из отложений тела пляжа, тонут в местных морских водах и, таким образом, могут быть выброшены на берег только в результате действия волн.

Особенности распределения по размерам частиц МП, извлечённых из пляжевых песков, напоминают те, которые были обнаружены в Северном Ледовитом океане, пяти субтропических океанских круговоротов и Средиземном море для пластика, плавающего на поверхности [Cózar et al., 2014; Cózar et al., 2017]. Такое сходство распределений для столь разных морских сред говорит в пользу независимости общих процессов фрагментации от конкретных внешних условий, переводя внимание на физические свойства пластиков в окружающей морской среде.

§ 10.8. Национальный парк «Куршская коса»

В статьях [Chubarenko et al., 2020b; Esiukova et al., 2020a] даны количественные оценки загрязнения антропогенным мусором и МП (0.5–5 мм) пляжей национального парка «Куршская коса» и двух соседних с ней популярных городских пляжей Клайпеды (Литва) и Зеленоградска (Россия) (рис. 10.8.1).

На восточном побережье Балтийского моря 100-километровая песчаная Куршская коса (объект Всемирного наследия ЮНЕСКО) находится на территории России и Литвы, и обе части косы являются национальными парками. Вдоль западной стороны косы расположены морские пляжи шириной 20–80 м [Pupienis et al., 2017] (см. рис. 10.8.1BK). Территория национального парка защищена от любой производственной деятельности; туристические поездки также ограничены; уборка пляжей носит нерегулярный характер и проводится в основном волонтерами. В то же время природные процессы здесь очень интенсивны из-за сурового ветроволнового режима в средних широтах и прямого воздействия на пляжи преобладающих западных и северо-западных ветров и высоких волн с сильным нагоном [Feistel et al., 2008]. Кроме того, приливы в Балтийском море очень малы (амплитуда менее 3 см в исследуемой области), а самые большие колебания уровня воды – до 2 м – вызваны штормовыми ветрами [Гидрометеорология и гидрохимия..., 1992]. Система водных течений в регионе изменчива, с общим преобладанием переноса в северо-восточном направлении вдоль побережья из-за циклонической циркуляции воды в масштабе всего бассейна [Feistel et al., 2008]. Такое сочетание основных физических факторов, а также выбранное время экспедиции (начало мая, т.е. после ветреной зимы и до начала туристического сезона) гарантирует, что подавляющее большинство пластикового мусора, обнаруженного во время отбора проб на пляжах, доставлено на берег морем.

Точки отбора проб (т.2 – т.5) (рис. 10.8.1) были равномерно распределены по пляжам национального парка. Также были включены два популярных пляжа городов, расположенных севернее и южнее территории национального парка: Клайпеда (Литва, т.1) и Зеленоградск (Россия, т.6). Зеленоградск – небольшой курортный город, а Клайпеда – это промышленный центр с большим морским портом, с интенсивным движением судов через Клайпедский канал. Все небольшие посёлки, показанные чёрными кружками на рисунке 10.8.1, находятся на берегу Куршского залива и полностью отделены от мест отбора проб сосновой лесополосой шириной не менее 2 км. Чтобы понять «мгновенную» картину загрязнения, отбор проб проводился как единое целое, в течение 1–2 мая 2018 г. Для учёта распределения пластмасс, образованных в основном естественными факторами, время отбора проб было скорректировано как для естественных условий, так и для антропогенной нагрузки: к началу мая ветреный, штормовой зимний период уже закончился, а туристический поток всё ещё минимален. Точное расположение профилей выбрано случайно, так как береговая линия была ровной, без каких-либо явных особенностей.

Пробы песка были собраны в шести точках вдоль побережья для анализа на содержание крупных частиц МП (L-MP, 2–5 мм) и малых частиц МП (S-MP, 0.5–2 мм), но при этом содержание макромусора (>25 мм), мезомусора (5–25 мм) и микромусора (2–5 мм) определено количественно только на пяти точках из-за погодных условий. Поскольку интерес представляли различные фракции пластикового мусора, одновременно применялись два метода отбора проб: (1) метод граблей для мусора размером более 2 мм [Haseler et al., 2018] и (2) метод отбора с помощью рамки (см. подробности в [Esiukova, 2017; Esiukova et al., 2020а]) на МП (0.5–5 мм) (см. § 10.6). Всего отобрано 50 образцов проб. Далее в тексте мы сохраняем точное значение терминов для предметов антропогенного мусора: макро-, мезо- и микромусор включают все антропогенные предметы (стекло, бумага, керамика, пластик и т.д.), а макро-, мезо- и микропластик – только пластик.

Методом граблей с поверхности пляжа до глубины 3–5 см собирали (сгребали) антропогенный мусор по всей ширине пляжа – между морем (линия текущего заплеска, рис. 10.8.2) до линии растительности/основания авандюны (от 18 до 65 м в разных точках). Использовались металлические грабли шириной 50 см с размером ячеек 2 мм (см. фото справа на рис. 10.8.2 и раздел S2 в [Esiukova et al., 2020а]).



Рис. 10.8.1. Район исследования на юго-востоке Балтийского моря: национальный парк «Куршская коса» (объект Всемирного наследия ЮНЕСКО), расположенный между городами Клайпеда (Литва) и Зеленоградск (Россия)

Места отбора проб обозначены белыми кружками, ближайшие посёлки (все расположены на территории залива) – чёрными кружками

Пробы песка для анализа на содержание МП (0.5–5 мм) отбирались методом рамки в четырёх зонах пляжа, с двумя повторами (примерно 5 м друг от друга) в каждой зоне (рис. 10.8.2): І – урез; ІІ – текущий заплеск; ІІІ – середина зимней бермы и IV – полоса штормового заплеска (т.е. линия, оставшаяся после шторма в прошлом зимнем сезоне) (см. [Esiukova et al., 2020а]).

Используя в этом исследовании одновременно отбор образцов двумя существенно разными методами в диапазоне размеров L-MP (2–5 мм), проведено сравнение данных, полученных методом граблей [Haseler et al., 2018] и методом отбора рамкой,





I – урез, II – первая (текущая) линия заплеска, III – берма и IV – линия штормового заплеска (последнего шторма)

который для экстракции МП применяет модифицированный метод NOAA [Masura et al., 2015; Zobkov, Esiukova, 2017a; Esiukova, 2017; Chubarenko et al., 2018a] (см. Приложение S3 [Chubarenko et al., 2020b]) и параграфы 10.6, 10.7 и 13.2).

Процедуры извлечения МП и контроля загрязнения, а также подробный отчёт о идентификации частиц МП с помощью спектрометрии комбинационного рассеяния приведены в Приложении S4 [Chubarenko et al., 2020b] и статье со всеми данными [Esiukova et al., 2020a]. Подтверждено, что не менее 82% проанализированных микрочастиц – это синтетические полимеры. Ошибка неправильной идентификации плюс неопределённость не влияет на выводы этого исследования как по распределению МП, так и по действию физических механизмов.

Для сравнения результаты представлены: в (1) шт./1 кг сух. веса отложений; (2) шт./1 м² и (3) шт./1 м длины береговой линии.

Результаты анализа

Метод граблей. Всего с помощью граблей с размером ячеек 2 мм [Haseler et al., 2018] собрано 432 антропогенные частицы мусора с площади выборки 135 м², в результате чего средняя поверхностная концентрация мусора составила 3.2 шт./м² (см. рис.10.8.2ВК). Однако существует 17-кратная разница в концентрациях мусора между клайпедским пляжем, расположенным в промышленной зоне (249 предметов мусора, найденных на 10 м²), и пляжами национального парка (183 предмета, собранных с 125 м²), что даёт средние поверхностные концентрации мусора 24.9 и 1.46 шт./м² соответственно. С учётом ширины пляжа эту поверхностную концентрацию можно выразить в единицах мусора на 1 м длины берега (см. табл. 2 в [Esiukova et al., 2020а]). Это даёт 498 и 77 шт./м для Клайпеды и территории национального парка соответственно. Из всех типов мусора искусственные полимеры составили 84% (363 предмета), подробности см. в Приложении S5 [Chubarenko et al., 2020b] и [Esiukova et al., 2020а].

Распределение видов мусора (включая бумагу, металл, стекло и другой непластиковый антропогенный мусор) различных размеров показано в таблице 10.8.1, с более подробной информацией можно ознакомиться в таблице S5 [Chubarenko et al., 2020b] и [Esiukova et al., 2020a]. Как и в других исследованиях этого района (например, [Balčiūnas, 2018]), отмечено, что клайпедский пляж является наиболее грязным, где доля микромусора (2–5 мм) достигает 60% из всех предметов антропогенного мусора (14.9 из 24.9 шт./м²), а концентрации мезо- и макромусора примерно на порядок выше, чем в других точках отбора проб.

Метод рамки для МП 0.5–5 мм (модифицированный метод NOAA). Прибрежные вариации загрязнения МП (0.5–5 мм) изучены как в целом, так и с уточнением для двух классов размеров (S-MP (0.5–2 мм) и L-MP (2–5 мм)) для четырёх пляжевых зон.

Частицы МП (0.5–5 мм) обнаружены во всех 50 образцах пляжевого песка с 6 станций, с вариациями как между станциями, так и внутри них (см. рис. 10.8.3ВК). Средние (на пляжевых зонах) концентрации МП (0.5–5 мм) на разных пляжах колеблются от 1038 (Морское, т.4) до 7070 (Прейла, т.3) шт./м² (обе станции находятся на территории национального парка), при среднем значении для всех станций 3155±1308 шт./м² (*n*=50). Распределение МП не коррелирует с мезо- и макромусором. Большинство обнаруженных частиц (74.3%) – различные волокна и нити. Этот результат согласуется со многими другими исследованиями пляжевых отложений по всему миру (например, [Mathalon, Hill, 2014; Stolte et al., 2015; Baldwin et al., 2016; Yu et al., 2016; Whitmire, van Bloem, 2017; Chubarenko et al., 2018b; Yu et al., 2018]), а полученный

Таблица 10.8.1

Точка отбора проб, №	Макромусор (>25 мм)	Мезомусор (5-25 мм)	Микромусор (2-5 мм)	Средняя концентрация	Площадь отбора, м²
т.1	15.1	6.6	3.2	24.9	10
т.2	1.1	0.3	0.4	1.8	27.5
т.3	0.4	0.5	0.3	1.2	30
т.4	0.9	1.0	0.5	2.3	32.5
т.5	0.1	0.3	0.1	0.6	35
среднее± STD	3.5 ± 4.6	1.7±1.9	0.9±0.9		
медиана	0.9	0.5	0.4		

Содержание антропогенного макро-, мезо- и микромусора (шт./м²) на точках отбора проб т.1 – т.5, полученное методом граблей (Rake-метод)

Примечание. STD – стандартное отклонение.

уровень загрязнения МП хорошо согласуется с ранее заявленными значениями для этого региона [Esiukova, 2017; Chubarenko et al., 2018а; Есюкова, Чубаренко, 2018]. Фрагменты и плёнки составили 23.1 и 2.6% соответственно. Таким образом, следует два вывода: (1) картина загрязнения МП (0.5–5 мм), выраженная как среднее значение по 8 пробам из 4 пляжевых зон на каждой станции, также неоднородна, с разницей между станциями до 100 раз; и (2) количество частиц МП (0.5–5 мм) на 3 порядка больше, чем количество пластиковых предметов мусора (> 2 мм).

Продолжая анализ в меньшем масштабе – в диапазоне размеров менее 5 мм, где более удобно (по методическим причинам) выражать концентрации частиц в пляжевых отложениях в шт./кг сух. веса – для сопоставимости в рамках этого исследования сохраняем оба измерения в этом параграфе. Таким образом, общая средняя концентрация МП (0.5–5 мм), полученная методом NOAA, составляет 3155±1308 шт./м², или 115 ± 61 шт./кг сух. веса (n = 50), что хорошо сопоставимо со средним значением 108 шт./кг сух. веса, как указано в [Chubarenko et al., 2018а] для пляжевых песков соседней Вислинской косы (см. также § 10.7). Более глубокий анализ распределения между размерными фракциями МП и зонами пляжа на разных точках отбора проб показал, что из общего количества 5127 частиц, обнаруженных в диапазоне размеров от 0.5 до 5 мм, 5102 элемента (99.5%) относятся к диапазону 0.5–2 мм (S-MPs). Уитмир и Ван Блум [Whitmire, Van Bloem, 2017] также упомянули в своем крупномасштабном исследовании песчаных пляжей 35 национальных парков США, что «количество частиц МП размером от 2 до 4.75 мм было минимальным», и они отдельно рассматривали МП <2 мм. В нашем исследовании L-MP обнаружены исключительно в пределах штормовых заплесков, в то время как в песках уреза и на берме они отсутствуют.

Разница между станциями и пляжевыми зонами в диапазоне размеров S-MP очевидна, и анализ показал, что выбросы (по критерию квартильного анализа) для каждой зоны пляжа – т.е. участки с высоким уровнем загрязнения – обнаруживаются как на текущих и штормовых заплесках, так и на берме, но не на мокрой поверхности пляжа (урезе). Доверительные интервалы 95% медианных значений составляют 119±86.8 шт./кг сух. веса для штормового заплеска, 57.5±51.2 шт./кг сух. веса для бермы, 30.2±15.6 шт./кг сух. веса для текущего заплеска и 52.7±35.7 шт./кг сух. веса для уреза. Со статистически подтверждёнными выбросами и без них медианное значение для всего набора данных – 45.5±22.4 / 41.6±22.2 шт./кг сух. веса, а среднее значение – 114.8±61.4 / 73.9±22.6 шт./кг сух. веса. Несмотря на то что набор данных довольно короткий (50 образцов), есть определённые аргументы в пользу того, чтобы рассматривать экстремальные значения загрязнения как действительно выбросы, а не просто как характеристики изменчивости данных: (1) эти выбросы формально выделяются квартильным анализом; (2) аналогичная картина фона и пиков наблюдается для более крупных фракций пластикового мусора и (3) имеется физическое обоснование неоднородной картины мусора, например, влияние штормовых явлений [Chubarenko, Stepanova, 2017; Chubarenko et al., 2018а] и сортировка при волновом воздействии [Chubarenko et al., 2020b]. Таким образом, загрязнение S-MP больше на сухой части пляжа и там оно неоднородно, с большим стандартным отклонением и наличием выбросов. Наибольшее загрязнение связано с линией штормового заплеска, что согласуется с другими исследованиями, например, [Chubarenko, Stepanova, 2017; Chubarenko et al., 2018a; Esiukova, 2017] для данного района. Чем ближе к урезу, тем меньше разница между средними и медианными значениями, а в зоне заплеска волн они равны: на всех станциях и во всех повторностях загрязнение S-MP одина-ково. Более того, содержание S-MP в песках уреза (52.7±35.7 шт./кг сух. веса) близко к медианному значению 45.5±22.4 / 41.6±22.2 шт./кг сух. веса для всего набора данных по S-MP, охватывающего все районы и все пляжевые зоны.

Общая картина загрязнения в диапазоне МП (0.5–5 мм) довольно схожа и для района Вислинской косы (около 100 км к юго-западу): пики составляют около нескольких сотен шт./кг сух. веса, в то время как среднее по всем выборкам (без учёта пиковых значений) составляет около 56 и 74 шт./кг сух. веса соответственно [Chubarenko et al., 2018а].

Выводы

Распределение антропогенного макромусора (>25 мм), мезо- (5-25 мм) и крупного микромусора (2–5 мм) сильно варьируется как вдоль, так и поперек пляжа на территории национального парка «Куршская коса», и пластик составляет более 80% мусора. Большинство частиц в диапазоне МП (0.5–5 мм) относятся к классу размеров 0.5–2 мм (S-МП). В то время как загрязнение МП в целом (0.5–5 мм) также варьируется как вдоль берега, так и по всей пляжной зоне, но концентрация МП на влажной поверхности пляжа (урез) одинакова во всех районах и во всех повторностях, включая как районы промышленных зон (Клайпеда), так и национальный парк. Более того, содержание S-MP в песках уреза (52.7±35.7 шт./кг сух. веса) близко к медианному значению 45.5±22.4 шт./кг сух. веса для всего набора данных S-MP, охватывающего все станции и все пляжевые зоны. Таким образом, концентрация S-MP на поверхности пляжа потенциально может использоваться в качестве индикатора для целей мониторинга: (1) она обеспечивает точку отсчёта для пластикового загрязнения морской среды в относительно большом регионе (с более или менее аналогичными естественными условиями окружающей среды) и (2) это даёт инструмент для мониторинга растущего уровня загрязнения пластиком. Необходимы дальнейшие исследования, чтобы подтвердить эффект для других сезонов и условий шторма/штиля, а также найти подходящую фракцию пластика для мониторинга на пляжах с другими типами отложений.

Уровень загрязнения МП пляжевых песков в юго-восточной части Балтийского моря – порядка 30–50 шт./кг сух. веса, или около 100 шт./1 дм³ (1 литр). Сравнение количества частиц МП в 1 дм³ (в 1 литре) песка и воды (0.03 шт./л [Zobkov et al., 2019]) в регионе даёт разницу примерно в 100/0.03 ≈ 3 тыс. раз: возможно, что пески отфильтровывают МП из просачивающейся сквозь них морской воды. Учитывая, что объём пустот в песке составляет всего около 35–40%, воды в порах песка содержат МП в количестве ~250 шт./л, и, таким образом, они в 8 тыс. раз более загрязнены, чем морские воды. Этот факт имеет большое значение для существ, живущих и питающихся в приурезовой зоне пляжа, например крабов, моллюсков, рыб (см. например, [Bour et al., 2018; Gushchin, Veremeichik, 2019]), и это следует принимать во внимание при обсуждении вопроса о том, не слишком ли завышается реальный уровень загрязнения окружающей среды в лабораторных экспериментах.

§ 10.9. Новый источник загрязнения морской среды пластиковым мусором: геосинтетические материалы

Кратко упомянем ещё об одном виде загрязнения пляжей и всей морской среды – геосинтетических материалах, которые нашли широкое применение в берегозащитных и гидротехнических сооружениях на берегу Балтийского моря (рис. 10.9.1).

Геосинтетический мусор – это новый загрязнитель, появившийся в результате действий по инженерной защите побережья [Есюкова и др., 2018a; Esiukova et al., 2018]. Существует несколько основных категорий геосинтетических материалов: геотекстиль, георешетки, геосетки, геомембраны, глиноматы (бентонитовые маты), геопены, геоячейки, дренажные/инфильтрационные ячейки, геокомпозиты [Есюкова и др., 2018а]. Деформация и разрушение конструкций, содержащих такие компоненты, приводит к попаданию остатков геосинтетических материалов в морскую среду (см. рис. 10.9.1BK).

Обработка геосинтетических материалов антиоксидантами значительно продлевает срок их службы, особенно при использовании в условиях низких температур и при ограниченном доступе кислорода. Но при старении со временем геоматериалы теряют свои свойства, деградируют и становятся источником загрязнения пластиком морской среды, а в окружающую среду могут выделяться пластификаторы или антиоксиданты (добавки к геоматериалам) [Wiewel, Lamoree, 2016]. При миграции вдоль берега фрагменты геосинтетики испытывают дополнительную деградацию, что приводит к их разрушению вплоть до макро-, мезо-, микрочастиц. В пробах, взятых в Балтийском море в акватории экономической зоны РФ в пределах Калининградской области, обнаружены *волокна МП*, схожие с теми, что получаются при деградации геотекстильных материалов типа *дорнит* [Zobkov et al., 2019] (рис. 10.9.2).

Благодаря международному проекту программы ERA.Net RUS Plus «Environmental impact of geosynthetics in aquatic systems» (No RUS_ST2017-212), проект EI-GEO (URL: <u>http://ei-geo.com/</u>) удалось привлечь внимание к этой проблеме. В проекте участвуют три партнера: Россия (ИО РАН), Германия (ВАМ) и Латвия (LIAE) [Есюкова, Чубаренко, 20196]. В 2018–2020 гг. на берегах Самбийского п-ова (Калининградская область) были идентифицированы несколько локальных потенциальных источников загрязнения пляжей фрагментами геосинтетических материалов – берегозащитные сооружения, которые содержат эти материалы: в пос. Янтарном (подпорные стенки и защитные сооружения – плиты БетоБОКС, контейнеры ГеоБЭГ, геоячейки, объёмные георешетки Geoweb, геотекстили, полимерное покрытие PVC/HDPE габионов, изоляционные полиэтиленовые плёнки, трикотажный геотекстиль), в Светлогорске (армированные склоны, защитные бермы, габионы и опоры в основании променада – геоматы, геотекстили, полимерное покрытие PVC/HDPE габионов, тканые мешки биг-бэги), в Пионерском (габионы и армированные склоны – геотекстили, полимерное покрытие РVC/HDPE габионов, геоячейки), в пос. Заостровье (габионы – геотекстили, полимерное покрытие PVC/HDPE габионов), у ж/д ст. Рощино (габионы, подпорные стенки и армирование склона – геоматы, георешетки, геотекстили, полимерное покрытие



Рис. 10.9.1. Положение и вид берегозащитных сооружений, содержащих геосинтетические материалы, на побережье Самбийского п-ва (Калининградская область)

(фото Е.Е. Есюковой)



Рис. 10.9.2. Примеры геотекстилей и виды их волокон, которые попадают в морскую среду после деформации берегозащитных сооружений, содержащих геотекстиль

(фото Е.Е. Есюковой)

РVC/HDPE габионов), в Зеленоградске (защитная стена из тканых мешков биг-бэгов и укрепление основания пляжных кафе и ресторанов – геоконтейнеры и геотекстили, тканые мешки биг-бэги), на корне Куршской косы (защитные бермы и стенка – геотекстили, тканые мешки биг-бэги) (рис. 15.9.1).

Исследовано состояние песчаных пляжей на предмет загрязнения остатками геосинтетики (геотекстиля) [Есюкова и др., 2018а; Esiukova et al., 2018]. Протестирована новая методика сплошного визуального сканирования [Есюкова и др., 2018б] для отбора и учёта остатков геосинтетических материалов при обследовании пляжевой полосы (мега-, макро-, мезофрагментов геосинтетических материалов). Оказалось, что фрагментарное распределение деградировавших остатков геосинтетики на пляже не позволяет применить известные методики оценки степени загрязнения макромусором или МП (т.е. выборочно-площадных методик по их поиску типа OSPAR, JRC, UNEP/IOC и др.). Таким образом, согласно предложенной методике сплошного визуального сканирования, требуется проход наблюдателей вдоль всего побережья по всей ширине пляжа – от уреза до авандюны или клифа. В этом случае только визуальное обследование позволяет сделать задачу хоть сколько-нибудь решаемой для такой большой пилотной территории, как береговая линия Калининградской области (140 км). Пляж делится на зоны (полосы) вдоль моря, и группа из нескольких человек (2–4, в зависимости от ширины пляжа и количества зон) следует вдоль своих зон. Каждый визуально осматривает полосу «своей» зоны так, чтобы захватить и край соседней зоны – для полного сканирования всего пляжа (см. рис. 10.9.2ВК). Отрабатывается каждый участок (по несколько километров – 5–10 км за один выход) с фиксацией положения (по GPS), состояния (под протокол), фотографирования и отбором образцов геосинтетики. Для такого мониторинга готовятся планшеты (см. рис. 10.9.2ВК) с образцами геосинтетики, предварительно обнаруженной в локальных источниках (сооружениях) или собранных при предварительном обследовании пляжей [Есюкова и др., 2018а]. Образцы имеют нумерацию и определённые признаки (название, цвет, структура).

Основные сложности и проблемы при таком мониторинге, если образец не был замечен и учтён по причине: (1) образец засыпан песком или находится в куче гальки / валунов / водорослей; (2) образец вымазан или облеплен водорослями или грязью; (3) неизвестный тип геосинтетики или изменённый до невозможности идентифицировать; (4) образец находится в недоступном месте (под водой или на отдалении от берега на бунах и арматуре / остатках технических сооружений, на стволах и ветках упавших в море деревьев и т.д.); (5) невнимательность или усталость человека. Тем не менее такая методика сплошного визуального сканирования – это единственный способ (на данный момент) получить достаточно наглядную картину не только загрязнения и распределения фрагментов геосинтетики вдоль побережья, но и выявить особенности и характеристики собранных образцов, и по возможности связать этот мусор с локальным источником загрязнения пляжей.

Большие и малые фрагменты геосинтетики (мега-, макро-, мезо-, микроразмер) перемещаются в прибрежной зоне вдольбереговыми течениями. Наглядной иллюстрацией этого процесса является миграция под влиянием волн и течений обрывков лент от геотекстильных серых геоячеек (см. рис. 10.9.1ВК, 10.9.2ВК) со склона и серых геошпунтов из композитного (стеклопластикового) материала (облицовка променада) (см. рис. 10.9.1ВК) в Пионерском, деформированных, вырванных со своих мест и попавших в море во время шторма 27–29 октября 2017 г. Так, например, фрагменты от этих геоячеек за несколько месяцев были разбросаны на протяжении десятков километров на восток от Пионерского: после шторма и в течение пяти месяцев они в большом количестве присутствовали на участке пляжа от Пионерского до мыса Гвардейский, через месяц после шторма их фрагменты были обнаружены к востоку от мыса Гвардейский у пос. Куликово (на расстоянии 7 км от источника), через 3.5 месяца – далее на восток у реки Алейки рядом с ж/д ст. Рощино (9 км от источника), через 5.5 месяца – у пос. Сокольники (11 км от источника), а через 10.5 месяцев – на всем протяжении российской части Куршской косы (до 60 км от источника). Некоторые большие фрагменты в относительно хорошем состоянии были найдены у подножия клифов и на поверхности песка посреди пляжа, но большинство сильно потрепанных обрывков геоячеек находилось на линиях штормовых заплесков, в кучах водорослей и другого антропогенного мусора, вместе с обрывками тканых синтетических мешков биг-бэгов. Тяжёлые, плотные и объёмные фрагменты стеклопластиковых композитных геошпунтов длиной до 2–2.5 м с момента разрушительного шторма на протяжении

последних лет постепенно истираются и раскалываются, переходя в меньший размерный диапазон (вплоть до мезопластика), и частично мигрируют к востоку от Пионерского вдоль северного побережья Самбийского п-ова. В 2019–2020 гг. фрагменты из этого композитного материала были уже обнаружены на пляжах Куршской косы.

Другой пример – это деформированное со временем полимерное покрытие металлических проволочных сеток габионов, установленных в разных точках побережья Самбийского п-ова [Есюкова и др., 2018а]. Габионные конструкции в течение времени подвергаются прямому волноприбойному воздействию из-за уменьшения ширины пляжа перед ними. Полимерное покрытие (PVC/HDPE) стареет, деградирует, покрывается трещинами, становится хрупким и ломким (рис. 10.9.3*a*), металлическая сетка или ржавеет, или при механическом воздействии обламывается, а фрагменты полимерного покрытия осыпаются, иногда обламываются вместе с металлической основой. Фрагменты оплётки попадают в морскую среду или продолжают разрушаться на пляже, вплоть до мезо- и микроразмеров. Образцы таких покрытий ранее были обнаружены (в 2015–2016 гг.) при анализе образцов песка из штормовых заплесков на содержание макро- и мезочастиц пластика [Esiukova, 2017]. И уже в 2018–2020 гг. фрагменты полимерного покрытия из габионных конструкций из источников на северном побережье Самбийского п-ова в большом количестве найдены на пляжах Куршской косы.

И наконец, о наиболее видимом эффекте загрязнения геосинтетическими материалами: обнаружено огромное количество фрагментов и волокон от тканых контейнеров биг-бэгов [Есюкова и др., 2018а]. При строительстве променада в Светлогорске, как и при возведении многих других инженерных и берегозащитных сооружений, использовались белые 4-стропные контейнеры из тканого текстиля (PP, HDPE, PA) для хранения и транспортировки строительных смесей, песка и т.д., а также для берегоукрепления во время строительства. Множество таких контейнеров, деформированных целых или в виде фрагментов, осталось в морской среде.



а

Рис. 10.9.3. Примеры деградации: *а* – полимерного покрытия металлических проволочных сеток габионов; *б* – тканых контейнеров биг-бэгов (фото Е.Е. Есюковой)

250

Об активном вдольбереговом перемещении фрагментов контейнеров можно судить по обнаружению остатков этих мешков вдоль всего северного побережья Самбийского п-ова и далее на север – вдоль Куршской косы, включая территорию Литвы (по результатам мониторинга 2019 г.).

Остатки биг-бэгов под влиянием окружающей среды подвергаются сильному механическому истиранию, фото-, термо-, биодеградации, желтеют, становятся ломкими и хрупкими (рис. 10.9.3*б*), распадаются на отдельные волокна, которые загрязняют всю береговую линию, оставаясь в толще пляжа или перемешиваясь с водорослями и другим мусором, а при ветроволновом воздействии транспортируются на большие расстояния вдоль берега и оседают на пляже или подводном склоне. По мере деградации такие волокна переходят в другой размерный ряд – от макропластика к мезо- и микропластику. Частицы МП (волокна) из биг-бэгов найдены в образцах песка, собранного на пляжах Куршской косы [Chubarenko et al., 2020b; Esiukova et al., 2020a].

Разрушение защитных конструкций при сохранении и защите берега «заложено» в их предназначении, но при таком функционировании (запланированное частичное разрушение) они реально становятся источниками загрязнения морской среды [Есюкова, Чубаренко, 2019б]. Получается, что, решая одну проблему – инженерную защиту побережья, создаётся другая проблема – загрязнение окружающей среды синтетическими остатками, которые в течение времени переходят из мега- и макроразмера (т.е. >1 м и >2.5 см соответственно) в меньшие фрагменты мезо- и микроразмера (т.е. >5 мм и <5 мм соответственно). Деформированные геосинтетики с пляжей не удаляются, и это приводит к их дальнейшему распаду и засорению морской среды микрочастицами/ микроволокнами.

Глава 11

МИКРОПЛАСТИК В ВОДНОЙ ТОЛЩЕ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

§ 11.1. Современное состояние исследований

Микрочастицы антропогенного мусора, большая часть которого состоит из пластмасс [UNEP, 2016; UNEP and GRID-Arendal, 2016], – новый загрязнитель в современной морской среде. Наиболее исследованный тип – плавающие пластики – в открытом океане составляет лишь менее 1% от общего количества пластмасс, которые достигли океанов с середины XX века, когда началось производство полимерных изделий [UNEP and GRID-Arendal, 2016]. Изначально потенциально плавающие в воде частицы МП в скором времени подвергаются биообрастанию и тонут [Chubarenko et al., 2016]. В результате анализа донных отложений обнаруживается присутствие частиц МП, первоначально изготовленных из различных материалов, с плотностью как больше, так и меньше плотности морской воды (см., [Claessens et al., 2011; Van Cauwenberghe et al., 2015]). Тем не менее механизмы переноса с поверхности на дно неизвестны, наблюдения за их погружением недоступны, и сообщений о концентрациях антропогенных микрочастиц в толще воды всё ещё очень мало [Lassen et al., 2015; Gorokhova, 2015; Isobe et al., 2017; Bagaev et al., 2017; Zobkov et al., 2019; Von Friesen et al., 2020].

Полузакрытые бассейны, такие как Балтийское море, особенно уязвимы, поскольку они надолго задерживают загрязнения, накапливая потенциально опасные вещества в более высоких концентрациях. Балтийское море имеет очень ограниченный водообмен с Атлантическим океаном через мелкие и узкие Датские проливы, поэтому, по оценкам, общее время пребывания в воде составляет около 25–30 лет [Wulff et al., 1998; Döös et al., 2004]. В то же время возраст водных масс в Балтийском море значительно различается из-за довольно сильной вертикальной стратификации, варьирующейся от 10 до 40 лет [Meier, 2007; Leppäranta, Myrberg, 2009]. Эти временные масштабы намного больше, чем время оседания, оценённое для разных видов МП (см., [Chubarenko et al., 2016; Khatmullina, Isachenko, 2017]), что подразумевает, что весь «жизненный цикл» балтийских МП – из какого-то источника на поверхности моря до конечного «пункта назначения» в донных отложениях [Woodall et al., 2014; Chubarenko, Stepanova, 2017] происходит в самой толще морской воды. Таким образом, наблюдение за распределением МП в толще воды очень важно для понимания как текущей экологической ситуации, так и физических процессов, стоящих за ней.

В Балтийском море вертикальная термохалинная структура играет ключевую роль в распределении органических и неорганических твёрдых частиц [Bełdowski et al., 2012; Lund-Hansen, Skyum, 1992; Bradtke, Krężel, 1994]. МП представляет собой те же твёрдые частицы с определёнными физическими характеристиками (размер, форма, плотность, шероховатость и т.д.), и они тоже могут быть перераспределены как в толще вод, так и в подповерхностном слое (в частности, под действием ветра [Kukulka et al., 2012; Reisser et al., 2015]).

Проведён уже ряд исследований загрязнения МП вод Балтийского моря. Так, например, в Финском заливе отбор проб воды из подповерхностного слоя с использованием погружного насоса с размером ячеек (100 мкм) показал загрязнение 0–6.8 шт./м³ для МП, методом манта-трала в поверхностном слое (>333 мкм) 0–0.8 шт./м³ [Setälä et al., 2016]. В поверхностных водах у побережья Финляндии в Финском заливе (метод мантатрала, ячейка сетки 333 мкм) концентрации МП: в Архипелаговом море 0.25±0.07 шт./м³; в порту Турку 0.33 шт./м³; в открытом море 0.48 шт./м³ [Magnusson, 2014а].

На шельфе восточного побережья Швеции [Gorokhova, 2015] при использовании вертикально буксируемых сетей WP2 с размером ячеи сетки 90 мкм обнаружена повышенная концентрация МП ~10²-10⁴ шт./м³ (вариации от 100 до 7.5×10³ шт./м³), что на несколько порядков больше, чем при методе отбора проб в поверхностном слое путём буксировки манта-трала с размером ячеи 333 мкм. Высокая пространственная изменчивость, на которую указывает стандартное отклонение почти той же величины, что и среднее значение, также затрудняет сравнение данных с большинством исследований. Однако можно сравнивать качественные вариации пространственного и вертикального распределения МП.

Вертикальная неоднородность концентрации МП, наблюдаемая в верхнем 100-метровом слое Ландсорской впадины (459 м) в Балтийском море, имеет и сезонные колебания [Gorokhova, 2015]. Летом на глубине 30–60 м, что совпадает с типичным для Балтийского моря положением халоклина в глубоководных регионах [Leppäranta, Myrberg, 2009], содержание МП было на несколько порядков выше, чем в верхнем слое (0–30 м), а зимой, наоборот, содержание МП в верхнем 30-метровом слое было больше.

В Стокгольмском архипелаге (Швеция) в поверхностном слое методом манта-трала (ячейка сетки 335 мкм) получены концентрации 0.19–7.73 шт./м³ [Gewert et al., 2017].

В архипелаге Южный Фюн (Дания) [Tamminga et al., 2018] отбор производился как манта-тралом с ячейкой 0.3 мм в поверхностном слое, так и в подповерхностном слое с помощью интегрирующего пробоотборника воды (IWS, HYDRO-BIOS) объёмом 5 л на глубине 0.5; 2 и 5 м с последующим сливом воды через каскад из 3 сит (5; 1; 0.3 мм). Содержание МП составило 0.07±0.02 шт./м³, что немного ниже сообщаемых ранее значений. Предполагается, что наиболее вероятными источниками МП в архипелаге являются порты/гавани и связанные с ними трафики судов. Оказалось, что концентрация МП в объёмных образцах небольшого объёма (5 л) несопоставима с
результатами отбора манта-тралом. В соседних районах датских вод в поверхностном слое отмечаются концентрации частиц (>100 мкм, без учёта волокон): Каттегат 3.54 шт./м³ и Большой Бельт 1.44 шт./м³ [Mintenig, 2014].

Отбор воды с помощью погружного насоса (с фильтрами 10 и 300 мкм) вдоль побережья Швеции (21 точка) от Каттегата (Лунневикен к югу от Идефьордена) до Ботнического залива (Ворвик, Евле) показал, что концентрация МП в диапазоне размеров 10–300 мкм значительно выше, чем концентрация во фракции ≥300 мкм [Magnusson, Norén, 2011]. В Каттегате на фильтрах 300 мкм концентрация МП составила 1.08±0.22 шт./м³, в проливе Эресунн (Зунд) – 4 шт./м³, в собственно Балтийском море – 0.56±0.40 шт./м³. При фильтрации на фильтре 10 мкм концентрация волокон бы ла до 4 шт./л, в то время как на фильтре 300 мкм показала максимум волокон (8 шт./м³). Антропогенные частицы (не волокна) при фильтрации с фильтрами 10 мкм в среднем составляли 32 шт./л, при этом самые высокие концентрации на фильтре 300 мкм – 13 шт./м³. Таким образом, концентрация волокон в 500 раз выше, а концентрация частиц почти в 2500 раз выше при фильтрации с фильтрами 10 мкм, чем с фильтрами 300 мкм [Magnusson, Norén, 2011].

В гавани Гетеборга рядом с очистными сооружениями в поверхностном слое (отбор сеткой с ячейкой 330 мкм) концентрация МП варьировалась от 0.9 до 2.9 шт./м³ [Magnusson et al., 2016]. При отборе в поверхностном слое в районе пролива Скагеррак (Швеция) в Гуллмарфьорд выявлено загрязнение МП – 0.41 шт./м³ (≥300 мкм) [Magnusson et al., 2016], тогда как в районе промышленной гавани Стенунгсунд при использовании сети с размером ячейки 80 мкм обнаружено ~102.55 тыс. шт./м³ [Norén, 2007]. Также Нёрен с соавторами [Norén et al., 2014] в исследованиях в 2013–2014 гг. поверхностного загрязнения прибрежных шведских вод в районе Скагеррака с применением погружного насоса с фильтром 300 мкм и насоса с ещё более мелкой сеткой 10 мкм показали, что уровень антропогенного загрязнения на фильтре 300 мкм – от 0 до ~10 шт./м³, а на фильтре 10 мкм – до 4.4–94.0 тыс. шт./м³, что в 10³–10⁴ раз выше, чем на фильтре 300 мкм. В южных прибрежных районах Швеции – в районе Мальмё (промышленная гавань) при использовании манта-трала (размер ячейки сетки 300 мкм) получены максимальные концентрации 48.64 шт./м³, а в районе Истад (устье внутренней гавани) – 0.08 шт./м³ (≥300 мкм) [Norén et al., 2015]. В то же время при использовании погружного насоса с фильтром 10 мкм концентрации антропогенных микрочастиц составляют 8 тыс. шт./л в районе Мальмё (промышленная гавань) [Norén et al., 2015].

В исследованиях [Bagaev et al., 2017; Bagaev et al., 2018] пробы воды отбирались с разных горизонтов от 0 до 217.5 м как в прибрежной зоне (6–21 м), так и в открытых районах Борнхольмского, Гданьского и Готландского бассейнов с применением батометров Нискина и фильтров с ячейкой 174 мкм. В проанализированных 95 пробах воды из всех экспедиций средняя объёмная концентрация антропогенных частиц всех типов составила 400±576 шт./м³ (подробности в § 11.2).

Отбор проб воды с разных горизонтов (до глубины 100 м) с помощью нового разработанного инструмента под названием PLEX (PLastic EXplorer) [Zobkov et al., 2019] проводился в Гданьском бассейне. Фильтрация воды производилась через фильтры с ячейкой 174 мкм. В проанализированных 19 пробах воды средняя объёмная концентрация частиц МП всех типов была 32.2±50.4 шт./м³ (подробности в § 11.3). Таким образом, в Балтийском море пробы воды отбирались из различных слоёв водного столба (от поверхности до дна) с применением разнообразного оборудования (батометры Нискина, насосы различных конструкций, манта-тралы и т.д.) – и это позитивная информация. Но отбор проб производится с использованием различных методик как отбора проб (по площади, по объёму, по глубине, по времени отбора и т.д.), так и концентрирования образцов с применением фильтров и сит с разным размером ячейки сетки. К сожалению, эта общая проблема для всех видов отбора проб во всех лагунах, морях и океанах.

Балтика – внутреннее море, с речным стоком с водосборов крупных и довольно густонаселённых европейских стран. Его загрязнение сравнимо с загрязнением других прибрежных районов Мирового океана, где средние концентрации МП могут варьировать от 0.00019 шт./л (прибрежная зона Инчхона [Chae et al., 2015]) до 0.00725 шт./л (прибрежные воды северной части Тихого океана [Moore et al., 2005]). В некоторых районах концентрации доходят до 1 шт./л (юго-восточная часть Чёрного моря [Aytan et al., 2016]) или даже до 5 шт./л (прибрежные воды Британской Колумбии [Desforges et al., 2014]).

Интересно, что первое долгосрочное исследование МП в образцах планктона и пищевых трактах рыб (атлантической сельди (*Clupea harengus*) и европейской кильки (*Sprattus sprattus*)) Балтийского моря, охватывающее три десятилетия с 1987 по 2015 г., не показало увеличения загрязнения с течением времени [Beer et al., 2018]. Оно было основано на уникальном наборе образцов, первоначально собранных и сохранённых для изучения пищевых цепей. Оказалось, что содержание частиц МП в образцах планктона и в пищеварительном тракте рыб в Балтийском море – экосистеме, находящейся под высоким антропогенным давлением, – не претерпело значительных изменений за последние десятилетия. Это подчёркивает необходимость более глубокого понимания того, как пластик циркулирует в морских экосистемах [Beer et al., 2018].

§ 11.2. Микропластик и микромусор в водной толще собственно Балтийского моря

В течение 2015–2016 гг. для определения уровня загрязнения микропластиком водной толщи Балтийского моря было отобрано 95 проб воды в шести экспедиционных рейсах в нескольких районах собственно Балтийского моря: Борнхольмский, Гданьский и восточная часть Готландского бассейна (табл. 11.2.1, рис. 11.2.1) [Bagaev et al., 2017; Bagaev et al., 2018].

Пробы воды отбирались с разных горизонтов от 0 до 217.5 м как в прибрежной зоне (рейсы тунабота NORD: глубина моря 6–21 м), так и в открытых районах Борнхольмского, Гданьского и Готландского бассейнов (НИС «Профессор Штокман» и НИС «Академик Николай Страхов»). Примерно половина образцов взята из придонных слоёв (глубже 0.9 части локальной глубины моря; 50 образцов, или 52%), из подповерхностного

Судно, № рейса	Дата	Район	Число образцов	Слой
НОРД 1	30.10.2015	Прибрежные воды у пос. Янтарного	8	Придонный
НОРД 2	03.11.2015	Прибрежные воды у пос. Янтарного	4	Придонный
НИС «Профессор Штокман» (ПШ-131)	30.03– 2.04.2016	Гданьский бассейн	26	Подповерхностный, промежуточный, придонный
НИС «Профессор Штокман» (ПШ-132)	12-14.06.2016	Гданьский бассейн	24	Подповерхностный, придонный
НИС «Академик Николай Страхов» (АНС 32-1)	01-19.08.2016	Борнхольмский и Гданьский бассейны	15	Подповерхностный, придонный
НИС «Академик Николай Страхов» (АНС 32-3)	01-16.09.2016	Восточная часть Готландского бассейна	18	Подповерхностный, придонный

Рейсы и количество собранных образцов морской воды для анализа на МП*

Таблица 11.2.1

* Таблица адаптирована из [Bagaev et al., 2018] с разрешения Elsevier, Copyright © 2018

слоя (в пределах верхнего слоя – 0.1 часть от локального глубины моря) – 34% (32 образца) и 14% (13 проб) с промежуточных глубин (Готландский бассейн). Для отбора проб воды использовались батометры Нискина объёмом 10 или 30 л.

В экспедициях тунабота «НОРД» (табл. 11.2.1) и НИС «Академик Николай Страхов» пробы воды отбирали одиночными 10-литровыми батометрами Нискина. Батометр закрепляли на тросе с помощью якоря на свободном конце, а затем опускали с помощью лебедки вертикально вниз. Расстояние между якорем и нижней частью батометра – 0.7–2 м. Глубина погружения инструмента определялась механическим датчиком лебедки. Вода с поверхности отбиралась с помощью чёрного пластикового (полиэтиленового) ведра. Во время рейса НИС «Профессор Штокман» (ПШ-131 и ПШ-132, табл. 11.2.1) пробы воды отбирались с использованием комплекса Multi Water Sampler SlimLine 12 (MWS 12 Slimline) на разных глубинах, и образцы воды фильтровались сразу на борту судна (см. рис. 11.2.1ВК). Глубина погружения прибора регистрировалась в режиме онлайн на основе данных о давлении, полученных от MWS 12 Slimline. На некоторых станциях дополнительные пробы воды отбирались из придонного слоя путём опускания одиночного 30-литрового батометра Нискина. Пробы воды фильтровали через фильтры 174 мкм либо на борту, либо в наземной лаборатории после транспортировки в чистых 5-литровых бутылках. Каждый фильтр дважды сгибали, тщательно упаковывали в отдельные полиэтиленовые пакеты с застежкой Zip Lock и хранили при комнатной температуре до дальнейшего анализа. Чтобы свести к минимуму загрязнение, перед отбором проб фильтры и всё другое оборудование тщательно промывались дистиллированной водой. В сопроводительном протоколе



Рис. 11.2.1. Карта собственно Балтийского моря с местами отбора проб (согласно [Bagaev et al., 2017, Bagaev et al., 2018])

На врезке: увеличенная карта юго-восточной части бассейна Готланд. Круизы указаны в чертеже (см. Приложение и рис. 10.0 для дополнительной информации)

отмечались цвет палубы судна, цвет и материал рабочей одежды участников отбора проб и т.д. В лаборатории проводился анализ фильтров на предмет возможных перечисленных типов загрязнения. В результате исследования не обнаружено случаев внешнего загрязнения волокнами и плёнками, отмеченными в протоколах. Однако, что касается краски, то около 50% найденных частиц краски были зелёного цвета – того же, что и краска палубы и борта судна. Визуальный анализ фильтров в лаборатории проведен с использованием стереомикроскопа с увеличением 40×. По сравнению с образцами донных или пляжевых отложений, обработанными и проанализированными в лаборатории физики моря АО ИО РАН (см., [Esiukova, 2017; Zobkov, Esiukova, 2017a,b]), пробы воды не содержали большого количества фильтрата. Единственным осадком на фильтрах, кроме явно антропогенно окрашенных частиц, стали чуть видимые следы водорослей/планктона, поэтому идентификация не была сложной и окисление органики не требовалось.

Следуя рекомендациям [Hidalgo-Ruz et al., 2012; Guide to Microplastic Identification, 2012; Bagaev et al., 2017], антропогенные микроволокна были идентифицированы (1) по яркому искусственному цвету; (2) по отсутствию видимой клеточной структуры под большим увеличением (100×, при необходимости); (3) в сравнении с опубликованными фотографиями полимерных волокон [Folkö, 2015; Desforges et al., 2014; Magnusson, Norén, 2011; Zhao et al., 2015; Torre et al., 2016] и (4) с помощью механического воздействия тонкой металлической иглой под микроскопом. Протокол идентификации аналогичен протоколу, описанному в [Qiu et al., 2016]. Обнаруженные частицы разделены на группы в зависимости от их формы и источника в соответствии с [Setälä et al., 2016]: волокна, пластиковые фрагменты, краски и непластиковые частицы (см. рис. 11.2.2BK). В группе «непластик» точное количество частиц не бралось в расчёт и указывалось только наличие или отсутствие этого типа загрязнения. Любые «сомнительные» объекты (например, неэластичные или легко ломающиеся под нажимом металлической иглы) не учитывались.

Размеры частиц измерялись под оптическим микроскопом с увеличением 40×, когда это было возможно; однако в некоторых случаях волокна были запутаны, что позволило получить только приблизительную оценку. Примерная длина волокон составляла от 0.5 до 11 мм, с наиболее часто встречающимися размерами в диапазоне от 1 до 2 мм и диаметром менее 50 мкм. Хлопья краски имели размеры 0.5–4 мм. Также в образцах обнаружено несколько прозрачных и матовых хлопьев с размерами от 0.2 до 2.5 мм (толщина не измерялась) и классифицированных как плёнки.

В проанализированных 95 пробах воды средняя объёмная концентрация антропогенных частиц всех типов составила 0.40±0.58 шт./л, с вариациями средних значений в отдельных экспедициях от 0.1 до 0.9 шт./л. Средние объёмные концентрации волокон, фрагментов и хлопьев краски, а также их значения в конкретных рейсах показаны в таблице 11.2.2 и на рисунке 11.2.2. Данные двух рейсов тунабота «НОРД» объединены, поскольку они характеризуют одно и то же место отбора проб и придонный слой с разницей по времени только три дня. Наибольшие средние концентрации МП (0.93 шт./л) обнаружены в Борнхольмском бассейне (АНС 32-1, различные глубины); за ними следуют концентрации в придонном слое в прибрежной зоне (0.76 шт./л) в экспедициях на «НОРД»). Наименьшие средние концентрации (0.09–0.19 шт./л) были получены в открытом море Гданьского бассейна (рейсы ПШ-131 и ПШ-132). В распределении средних значений концентраций не обнаружено никаких тенденций ни в сезонности, ни в географическом расположении.

Таблица 11.2.2

C	редние в	концентрации	частиц	различных	типов в	о всех	экспедициях*
---	----------	--------------	--------	-----------	---------	--------	--------------

Судно, № рейса	Волокна, шт./л	Фрагменты, шт./л	Хлопья краски, шт./л	Все формы (среднее±STD), шт./л
НОРД	0.6977	0.0089	0.0514	0.7581±0.8545
ПШ-131	0.0192	0.0192	0.0538	0.0923±0.1230
ПШ-132	0.1442	0.0028	0.0421	0.1891±0.1624
AHC 32-1	0.7867	0.0267	0.1200	0.9333±0.8440
AHC 32-3	0.2889	0.0278	0.1278	0.4444±0.40768
Cpeднee±STD	0.3088±0.5191	0.0166±0.0470	0.0750±0.1277	0.4004±0.5760

*Таблица адаптирована из [Bagaev et al., 2018] с разрешения Elsevier, Copyright © 2018





Рисунок адаптирован из [Bagaev et al., 2018] с разрешения Elsevier, Copyright © 2018

Анализ концентрации МП в донных отложениях в прибрежной зоне Гданьского залива [Zobkov, Esiukova, 2017а] показал значения 10–50 шт./кг сух. веса. Принимая объёмную плотность осадков ~1.6 кг/л, можно получить оценку 16–80 шт./л, т.е. на два порядка больше, чем в воде. Это согласуется с наблюдениями Вудолл с соавторами

[Woodall et al., 2014], которые сообщили, что в глубоководных отложениях волокон обнаружено на четыре порядка больше (на единицу объёма), чем в загрязнённых поверхностных водах Атлантического океана, Средиземного моря и Индийского океана.

Очевидно, что основной источник антропогенных волокон для морских бассейнов лежит на поверхности: они могут попадать в море с речными или сточными водами, с берега или с борта судов. В то время как ультрафиолетовое излучение увеличивает интенсивность разложения полимера и снижает целостность пластикового мусора, фрагментация и разрушение крупных пластиковых объектов (верёвки и канаты, рыболовные снасти, лески и сети, полиэтиленовые пакеты и т.д.) в штормовых условиях могут служить вторичными источниками МП. Но этот механизм ещё не исследован.

В пробах воды распределение типов частиц показывает очевидное преобладание волокон на всех глубинах и во всех экспедициях. Средняя концентрация волокон – около 0.31 шт./л (или около 77% от всех форм МП). Наибольшая доля волокон (92% из всех МП) обнаружена в придонных слоях прибрежной зоны (рейсы НОРД) и в Борнхольмском бассейне (84.3%). Хлопья краски – это второй распространённый тип МП: при среднем значении 0.08 шт./л они составляют более 19% МП. Для фрагментов – около 4% от всех видов форм МП. Распределение МП с глубиной в целом и волокнами в частности указывает на более высокие значения концентраций в приповерхностном и придонном слоях, причем концентрации в промежуточных слоях в 3-6 раз ниже [Bagaev et al., 2017]. Большие концентрации волокон (в абсолютных величинах) обнаруживаются в пределах 2 м от поверхности (рис. 11.2.3) и 8 м от дна (рис. 11.2.4). Для фрагментов такая связь не найдена (возможно, из-за недостаточного количества обнаруженных фрагментов). Чтобы проиллюстрировать эту вертикальную структуру, была введена вертикальная сигма-координата: глубины выборки в безразмерных сигма-слоях получены путём деления глубины выборки на локальную глубину.

Полученные данные не дают возможность установить существование корреляции концентрации и распределения частиц с текущими метеорологическими условиями: все экспедиции проходили при лёгком и слабом ветре (от 0 до 3–5 м/с, www.rp5.ru) и только с одним эпизодом продолжительностью 6 ч при скорости ветра до 6–7 м/с 2 апреля 2016 г. (рейс ПШ-131) и одним ветреным днем 30 августа 2016 (ветер до 12–14 м/с), т.е. за два дня до рейса АНС 32-3.

В то же время в рамках исследования возможно сравнение средних концентраций МП во время осенней конвекции и сильной летней стратификации: рейсы НОРД проходили в спокойную и холодную погоду с явно развитым вертикальным конвективным перемешиванием, в то время как, например, рейс ПШ-132 проходил в тёплый сезон, летом, когда наблюдалась сильная летняя стратификация водного столба. Тем не менее установлено, что средние объёмные концентрации МП в воде имеют один и тот же порядок величины. Из-за отсутствия единой методологии отбора проб, изза использования фильтров и сеток с различными размерами ячеи и т.д. затруднено детальное сравнение полученных концентраций МП в Балтийском море с данными, опубликованными другими исследователями [Norén et al., 2009; Magnusson, Norén, 2011; Magnusson, 2014a,b; Gorokhova, 2015; Lassen et al., 2015; Setälä et al., 2016].



Рис. 11.2.3. Распределение МП с глубиной в поверхностном слое: зависимость средних концентраций фрагментов, волокон и хлопьев краски от расстояния (м) до поверхности моря

Рисунок адаптирован из [Bagaev et al., 2018] с разрешения Elsevier, Copyright © 2018

Некоторые выборочные результаты, показывающие усреднённые концентрации волокон и частиц всех форм в верхнем метровом слое воды в открытом море, суммированы в таблице 11.2.3. Использованы только те результаты, в которых сообщались концентрации МП в единицах на объём (а не на площадь), а также была предоставлена информация о размере ячеек сетей для отбора проб. Обратим внимание на то, что сравнивались данные только для поверхностного слоя. Это связано с отсутствием измерений в толще воды.





Рисунок адаптирован из [Bagaev et al., 2018] с разрешения Elsevier, Copyright © 2018

Очевидна зависимость концентрации частиц МП от размера ячеи пробоотборной сети (табл. 11.2.3), и результаты, полученные с использованием сети с размером ячеи 174 мкм, лежат в основном между концентрациями, полученными при использовании ячеи 90 и 300 мкм. Важным фактом является то, что концентрации МП, полученные в результате измерений в поверхностном слое Борнхольмского, Гданьского и Готландского бассейнов в собственно Балтийском море [Bagaev et al., 2018], имеют один и тот же порядок величины. Это ещё раз доказывает, что антропогенные микрочастицы быстро распространяются в масштабах моря, т.е. имеют большие горизонтальные коэффициенты диффузии в морской среде.

Таблица 11.2.3

Район отбора нроб	Средние к ции,	онцентра- шт./л	Размер	Диапа-	Hemory	
Район отоора проо	Все типы форм	ы Волокна сетки, мк		зон 1лу- бин, м	источники	
Глубокая центральная часть Финского залива	0.00150	0.00047	300	0-0.5	[Setälä et al., 2016]	
Глубокая центральная часть Финского залива	0.00340	0.0013	100	0-0.5	[Setälä et al., 2016]	
Мористее восточного побере- жья Швеции ВҮ31b.	30000	-	90	0-1	[Gorokhova, 2015]	
ПШ-131 и ПШ-132, Гданьский бассейн (у берега)	0.20000	0.13333	174	0-1	[Bagaev et al., 2018]	
АНС 32-1, Борнхольмский и Гданьский бассейны (откры- тое море)	1.38750	1.17500	174	0-1	[Bagaev et al., 2018]	
АНС 32-3, Восточный Готланд- ский бассейн (открытое море)	0.76667	0.48889	174	0-1	[Bagaev et al., 2018]	

Средние концентрации МП в верхнем метровом слое воды в Балтийском море

§ 11.3. Вариации содержания микропластика в водной толще стратифицированного Балтийского моря: исследования с использованием нового прибора PLEX для отбора проб

Исследования, проведённые с применением различного оборудования для отбора проб на поверхности моря и в водной толще (манта-тралы, планктонные сети Бонго, эпибентические салазки и др.) в разных слоях воды демонстрируют одинаковый порядок содержания МП во всей толще воды, который увеличивается на поверхности (в зависимости от района исследования) и вблизи дна [Moore et al., 2005]. Багаев с соавторами [Bagaev et al., 2018] получили аналогичные результаты, используя батометры Нискина. Такое распределение объясняется наличием некоторых типов вертикальных потоков (например, нисходящего потока) или, наоборот, подъём частиц пластика, всплывающих из более глубоких слоёв вод из-за предшествующих событий перемешивания, вызванных ветром [Reisser et al., 2015].

Обнаружено, что при горизонтальной буксировке нейстонных сетей в поверхностном слое значительно недооценивается общее содержание частиц пластика [Kukulka et al., 2012]. Несмотря на широкое применение манта-тралов и подобного им оборудования во всем мире [Eriksen et al., 2014, Lusher et al., 2015], поверхностные буксировки также подвергались критике из-за неточности в измерениях как объёма профильтрованной ими воды, так и относительно крупного размера ячеек сетки [Setälä et al., 2016]. Именно размер ячеек фильтрующей сети особенно важен из-за достаточного большого объёма фракций МП малого размера (<0.3–0.5 мм) в общем пластиковом загрязнении [Desforges et al., 2014]. Выявлено, что МП малого размера более распространены в толще воды [Reisser et al., 2015; Cózar et al., 2014] и более подвержены вертикальному переносу [Reisser et al., 2015] по сравнению с крупными частицами. Численное моделирование показало, что верхняя часть пикноклина (с наибольшими градиентами) способна влиять на вертикальное распределение мелких фракций МП [Enders et al., 2015].

Для лучшего понимания вертикального распределения и переноса частиц МП в толще воды необходимы планомерные исследования [Thompson et al., 2004; Doyle et al., 2011], профилирование по глубине для понимания способности вертикальной миграции МП в связи с событиями апвеллинга [Desforges et al., 2014], мультиуровневый отбор МП высокого разрешения [Reisser et al., 2015] и т.д. Для оценки вертикального распределения МП использовались разные пробоотборники. Планктонные сети Бонго или WP2 широко применялись в исследованиях [Doyle et al., 2011; Moore et al., 2005; Frias et al., 2014; Gorokhova, 2015] для отбора пробы воды до 212 м, однако этот метод отбора проб включал относительно толстый слой воды и давал только интегральное содержание МП. Эпизодически проводились выборки эпибентическими санями [Lattin et al., 2004; Moore et al., 2005], управляемо закрывающимся тралом [Kukulka et al., 2012], Hardy Plankton Recorder [Frias et al., 2014]. Они используются и в настоящее время, и ни один из них не отбирает пробы на фиксированном горизонте, которые требуются для оценки вертикального распределения МП, вызванного не только погодными условиями, но также градиентами температуры и солёности. Контроль внешнего загрязнения сложно проводить во время работы с сетью на палубе судна из-за невозможности контролировать или полностью устранить воздушное загрязнение проб [Setälä et al., 2016].

Из подповерхностного слоя отбор проб воды производится с применением системы забора морской воды во время движения судна [Desforges et al., 2014; Reisser et al., 2015; Lusher et al., 2014, 2015; Enders et al., 2015]. Для отбора проб МП с различных горизонтов применяется закачка воды специализированными погружными насосами [Ng, Obbard, 2006; Zhao et al., 2014; 2015b; Setälä et al., 2016]. Эти методы наиболее предпочтительны по сравнению с методами отбора проб планктонными сетями: (1) можно отбирать пробы воды из определённого места в различных слоях воды; (2) использовать разные размеры ячеек фильтров и обеспечивать (3) точные измерения объёма проб воды; (4) возможность контроля внешнего загрязнения [Setälä et al., 2016]. Тем не менее насосы также имеют некоторые ограничения: они не могут отобрать пробы из «реального» поверхностного слоя, и максимальная глубина отбора проб в настоящее время ограничена несколькими метрами (десятками метров) из-за технических ограничений погружного насоса. Таким образом, если избежать ограничения максимальной глубины отбора проб, то насосная система может рассматриваться как перспективный способ отбора пробы воды. В связи с этим в Институте океанологии им. П.П. Ширшова (Атлантическое отделение, Калининград) разработан новый инструмент для отбора проб воды под названием PLEX (PLastic EXplorer) [Zobkov et al., 2019].

Прибор PLEX и процесс отбора проб воды

PLEX основан на принципе самовсасывающего насоса, который способен отбирать воду из предварительно определённого горизонта. Насос установлен на палубе судна (рис. 11.3.1, см. рис. 11.3.1ВК) и не требует какого-либо специального укрытия. Установка способна отбирать несколько кубометров воды из различных слоёв и концентрировать взвесь с каждого горизонта на отдельном фильтре. Прибор был испытан в Балтийском море в период весеннего формирования термоклина. Как известно, Балтийское море – стратифицированный водоём, оно имеет неоднородную структуру солёности из-за относительно большого стока пресной речной воды и эпизодических больших затоков солёных атлантических вод [Leppäranta, Myrberg, 2009]. Результаты испытаний подчеркнули влияние вертикальной стратификации по плотности на распределение концентраций МП в толще вод Балтийского моря [Zobkov et al., 2019].



Рис. 11.3.1. Схема устройства и расположения PLEX:

1 – водозаборная металлическая сетка (размер ячеи 5 мм); 2 – датчик температуры/давления; 3 – тяговый груз; 4 – впускной водозаборный шланг; 5 – зажим; 6 – нейлоновый направляющий фал с тросом; 7 – Т-образный патрубок с шаровым краном для подключения к забору морской воды судна; 8 – роторный насос; 9 – расходомер; 10 – впускной штуцер; 11 – фильтровальный блок; 12 – корпус фильтра; 13 – впускной фланец; 14 – выпускной фланец; 15 – сток воды; 16 – вентиляционные клапаны; 17 – вращающееся распылительное сопло; 18 – фильтрующая сетка; 19 – выпускной штуцер; 20 – выпускной кран фильтровального блока; 21 – выпускной шланг; 22 – держатель фильтра; 23 – фильтр для отбора проб; 24 – ноутбук. Рисунок адаптирован из [Zobkov et al., 2019] с разрешения Elsevier, Copyright © 2019

Прибор PLEX был разработан для отбора проб воды с различных горизонтов на разной глубине и поточной фильтрации нескольких кубометров воды. Это позволяет в результате получить с горизонта только один небольшой фильтр (Ø47 мм), содержащий взвешенные вещества. Операции с фильтром для отбора проб на палубе судна сведены к минимуму, что даёт возможность уменьшить и контролировать внешнее воздушное загрязнение при отборе проб.

Концепция этого устройства для отбора проб разработана на основе идеи, представленной в работе [Checkley et al., 1997], где был предложен прибор для непрерывного пробоотбора икры рыб (CUFES). Тем не менее конструкция PLEX является более компактной и мобильной, быстро развертываемой на палубе судна, чем прототип, и имеет специальные устройства для множественного отбора проб воды на различных горизонтах на каждой станции.

В систему PLEX (рис. 11.3.1) входит: 1 – первая водозаборная металлическая сетка (размер ячеи 5 мм) для удаления крупных частиц мусора; 4 – секционный (Ø 2 дюйма) водозаборный гибкий шланг с зажимными соединениями для подачи воды в фильтрующее устройство; 8 – самовсасывающий роторный насос Saer АР/97А для подачи морской воды в 11 - высокоэффективный блок фильтрации для концентрации взвешенных веществ без внешнего воздушного загрязнения; 22 – держатель фильтра (с 23 – фильтром для отбора проб) установлен на 21 – выпускном шланге; 2 – датчик температуры/давления, размещённый рядом с первым металлическим фильтром-сеткой 1 для контроля температуры воды и глубины отбора проб; 9 – расходомер установлен между насосом и фильтрующим устройством. Расходомер и датчик температуры/давления подключены к ноутбуку для контроля параметров при отборе проб. Конструкция прибора позволяет расширять систему с помощью оптического детектора *in-situ* (FlowCam или аналогичного), установленного между фильтрующим блоком и фильтром при отборе проб. Это позволяет вести онлайн-подсчёт взвешенного вещества с предварительным обнаружением МП. Фильтрующий блок 11 состоит из 12 – корпуса (нержавеющая сталь), 18 – фильтрующей сетки (размер ячейки 174 мкм), 15 – выпускных отверстий для стока воды, 17 – вращающейся распылительной насадки и 16 – вентиляционных клапанов для удаления воздуха. Распылительная насадка способна свободно вращаться и имеет два выходных отверстия (³/₄ дюйма), расположенных под углом 45° к направлению потока воды. Они позволяют соплу вращаться под напором воды при отборе проб и очищают поверхность сетки от прилипшего взвешенного материала. Отношение скорости всасывания воды насосом к скорости воды, проходящей через сетку фильтра, – около 100:1. Самовсасывающий роторный насос Saer AP/97А может поднимать воду на высоту до 8 м. Этого вполне достаточно для отбора морской воды даже с больших исследовательских судов, высота подъёма палубы которых над поверхностью моря – около 4–5 м. Вместе с тем тесты показали, что требуется около 20 мин, чтобы полностью заполнить все шланги, насос и поднять воду на палубу судна перед отбором проб. Это значительно задерживает отбор проб и делает его более дорогим из-за необходимого дополнительного времени простоя судна на станции. Чтобы ускорить процесс подготовки, насос должен быть заполнен с использованием системы забора морской воды судна или системы пожаротушения. Наполнения

насоса и шлангов производится с помощью 7 – Т-образного патрубка с шаровым краном для подключения к системе забора морской воды судна. Это позволяет сократить время подготовки системы к отбору проб как минимум в десять раз.

Вертикальное расположение и натяжение водозаборного шланга обеспечивалось за счёт нейлонового направляющего фала диаметром 10 мм, к концу которого прикреплён стальной трос диаметром 6 мм и груз-натяжитель «капля» массой 75 кг. Стальной трос длиной 5 м помещён между грузом и фалом во избежание внешнего загрязнения от фала. Водозаборная металлическая сетка (размер ячеи 5 мм) для улавливания крупного мусора установлена на 0.5 м выше тягового груза с помощью металлического карабина. Для спуска/намотки фала применялась судовая лебёдка.

На заданном горизонте с помощью лебёдки устанавливается водозаборная металлическая сетка, насос включается и открывается кран водозаборного устройства. Расходомер с соединительным шлангом должен быть предварительно отсоединён от блока фильтрации, чтобы предотвратить его загрязнение от системы забора морской воды, а поток воды следует перенаправить за борт. Когда поток стабилизируется, подача воды из системы забора морской воды судна должна быть прекращена закрытием шарового крана. Затем 200 л морской воды необходимо пропустить через насос, водозаборный и соединительный шланги, чтобы смыть любые возможные загрязнения из системы забора морской воды. После этого насос должен быть остановлен, а впускной патрубок вместе с расходомером и гибким шлангом подключён к фильтровальному блоку. Новый чистый пробоотборный фильтр должен быть установлен в держатель фильтра, и отбор проб воды можно начинать, запустив насос после открытия выпускного крана фильтровального блока. После фильтрации определённого объёма воды (2–3 м³) насос необходимо остановить, а выпускной кран закрыть, чтобы прекратить подачу воды на фильтр пробы перед его извлечением из прибора (для дальнейшего лабораторного анализа). Чтобы достичь следующего горизонта отбора проб, впускной шланг следует отсоединить от насоса и удлинить дополнительным шлангом требуемой длины. Несколько шлангов могут быть прикреплены друг к другу, чтобы достичь более глубоких слоёв. Шланги крепятся к тросу через каждые 10 м с помощью фиксатора (нержавеющая сталь), чтобы предотвратить раскачивание и отсоединение шланга. Вышеуказанные операции должны проводиться на каждом горизонте отбора проб.

Таким образом, PLEX – высокоэффективная пропускная фильтрующая установка, оснащённая фильтрующей сеткой, роторным насосом, впускным и выпускным шлангами (закачка 2–3 м³ морской воды) (рис. 11.3.1) с различных горизонтов, например:

- с поверхности (при слабом волнении глубина ~ 0.5–1 м);
- из верхнего слоя посередине между сезонным термоклином и поверхностью;
- непосредственно над термоклином;
- в области ядра ХПС;
- над пикноклином;
- в нижнем слое (посередине между пикноклином и дном);
- над дном (до 110 м включительно).

Во время пробного отбора проб части PLEX отдельно размещались на палубе корабля во время перехода от станции к станции и монтировались воедино каждый раз до прибытия на станцию отбора проб. Отбор проб воды начинался от поверхности (~0.5–1 м ниже границы раздела вода-воздух) и заканчивался на глубине 1–2 м над поверхностью дна. СТD-профилирование проводилось на каждой станции до отбора проб, и пробоотбор в определённых слоях планировался в соответствии с вертикальным распределением температуры и солёности – до шести горизонтов отбора проб (~0.5–1 м ниже поверхности моря при слабом волнении; над термоклином; в холодном промежуточном слое (ХПС); выше халоклина; посередине между халоклином и дном; в нижнем слое ~1–2 м над дном).

Фильтры для отбора проб диаметром ~50 мм (размер ячеи 174 мкм) были подготовлены в лаборатории и проверены под микроскопом на возможное внешнее загрязнение. После отбора проб фильтр с концентрированной взвесью из держателя фильтра быстро перемещали с помощью стального пинцета в чашку Петри и внутреннюю часть держателя фильтра промывали дистиллированной водой из спринцовки в ту же чашку Петри. Работа с фильтром длилась не более 1 минуты. Чашка Петри сразу после этого закрывалась, чтобы избежать возможного загрязнения. После отбора проб фильтры хранили в предварительно очищенных и высушенных стеклянных чашках Петри, которые упаковывали в бумагу и хранили в металлических ящиках в холодильнике при 4 °C до лабораторного анализа.

Отбор холостых проб проводился на каждой станции: чистый фильтр пинцетом помещали в чашку Петри, слегка смачивали дистиллированной водой из спринцовки и оставляли под воздействием внешних условий в течение того же времени, что и фильтры для отбора проб. Эти холостые пробы хранились и обрабатывались так же, как и фильтры со взвесью после отбора проб.

Кроме холостых проб отбирались и контрольные образцы для оценки количества МП, осевшего и застрявшего на поверхности фильтрующей сетки. На каждой станции после отбора всех проб производилась промывка внутренней фильтрующей сетки из фильтровального блока, а полученный с неё материал собирался на чистый пробоотборный фильтр. Такие контрольные фильтры обрабатывались так же, как и пробоотборные фильтры. Шланги, во время хранения на палубе судна, для предотвращения внешнего загрязнения были соединены «конец к концу», защёлкнуты и связаны.

Лабораторные процедуры обработки проб и анализа МП

Анализ проб воды был разработан на основе метода NOAA [Masura et al., 2015], модифицирован с учётом опробованных ранее методик по обработке образцов донных отложений [Zobkov, Esiukova, 2017a,b]. Фильтры для отбора проб, процедурные холостые пробы и контрольные образцы доставлялись в лабораторию в чашках Петри, и обработка проводилась для всех одинаково.

Фильтры с отбора проб чистым пинцетом осторожно перекладывали в стеклянный стакан (600 мл), а внутренние поверхности чашки Петри промывали из спринцовки дистиллированной водой, сливая всю жидкость в тот же стакан. Несколько итераций окисления перекисью водорода (30%) с реагентом Фентона [Tagg et al., 2017] на водяной бане (75°С) применялись до тех пор, пока всё органическое вещество не окислилось (рис. 11.3.2, см. рис. 11.3.2ВК). При необходимости применяли расщепление раствором HCl – для растворения остаточных хитиновых фракций и других минерализованных твёрдых веществ (рис. 11.3.2). Пробоотборный фильтр промывали из спринцовки дистиллированной водой, сливали жидкость в стакан и перекладывали пинцетом в чистую чашку Петри. Оставшийся в стакане раствор охлаждали и затем фильтровали через каскад из двух фильтровальных воронок с предварительно установленными фильтрами-сетками (174 мкм) [Zobkov, Esiukova, 2017а]. Фильтровальные сетки с оставшимся на них материалом аккуратно обмывали из спринцовки дистиллированной водой для удаления реагентов, сворачивали и помещали в чистую чашку Петри. Фильтры сушили при комнатной температуре в течение 24 ч в слегка приоткрытых чашках Петри, помещённых в контейнеры, покрытые двойной ситовой тканью для предотвращения внешнего воздушного загрязнения.

Таким образом, для одной пробы для анализа получали три отдельных фильтра с нерастворёнными твёрдыми веществами: пробоотборный круглый фильтр и два фильтра с каскада. Анализ МП проводили непосредственно на фильтрах под стереомикроскопом (Micromed MC2 Zoom Digital, увеличение от 10× до 40×) в соответствии с рекомендациями [Norén, 2007]. Размеры МП были измерены только для цветных МП (длина по наибольшему измерению) с использованием измерительной шкалы микроскопа.



Рис. 11.3.2. Процедуры обработки проб и анализа

Рисунок адаптирован из [Zobkov et al., 2019] с разрешения Elsevier, Copyright © 2019

Извлечённые частицы МП были разделены на три группы: фрагменты, плёнки и волокна согласно [Chubarenko et al., 2016, Chubarenko et al., 2018b; Zobkov, Esiukova, 2017a]. Морфологическая характеристика МП дана в соответствии с их формой, цветом, прозрачностью и структурой поверхности. Химическая идентификация МП выполнена с помощью микрорамановской спектроскопии (*µ-Raman*). Наиболее распространённые типы МП, найденные на разных станциях, с учётом их морфологических характеристик, были отобраны для спектроскопического анализа.

Спектры комбинационного рассеяния получены с применением спектрометра Centaur U (ООО «NanoScanTechnology», Россия). Спектрометр имеет спектральное разрешение 4 см-1. Спектрометр был оснащен тремя различными взаимозаменяемыми источниками возбуждения: лазером He-Ne, с длиной волны возбуждения 632.8 нм (37 мВт), лазерами с диодной накачкой: 532 и 473 нм (45 мВт), использование которых варьировалось для каждого образца, которые применялись, когда требуется, чтобы избежать флуоресценции красителей в цветных МП. Оптическая схема спектрометра включала в себя микроскоп Olympus BX41 (Olympus, Япония) с объективом 100× (NA 0.9) для обеспечения позиционирования луча и сбора рассеянных фотонов. Спектрометрический монохроматор имел фокусное расстояние 800 мм, голографическую дифракционную решетку 600 штрихов/мм и был оснащен детектором с термоэлектрическим охлаждением (элемент Пелетье) ССD 1024×256 пикселей (Andor Tech., UK). Образцы МП помещали на химически очищенное кварцевое стекло, затем устанавливали в держатель микроскопа. Лазерный луч позиционировался на образце вручную с помощью USB-видеокамеры (Olympus, Япония), а лазерное пятно спектрометра комбинационного рассеяния фокусировалось на поверхности образца. Размер лазерного пятна варьировался от 1×25 до 1×30 мкм в зависимости от используемой мощности лазера. Для предотвращения разрушения образца и достижения наилучшего соотношения сигнал/шум мощность лазера вручную регулировалась от 5 до 37 мВт для источника возбуждения He-Ne и от 5 до 45 мВт для лазеров с диодной накачкой. Рэлеевское рассеяние было устранено с помощью режекторных фильтров. Для небольших образцов МП (<100 мкм), обычно изготовленных из PE, PP, CA, Carbon и PA, применялась максимальная доступная мощность лазера с длительным временем аккумулирования сигнала (120–500 с). Для других образцов (≥ 100 мкм), изготовленных из полиэфиров, РЕТ, РА, смол и других видов полимеров, особенно с высоким содержанием флуоресцентного красителя, мощность лазера снижалась до 5–20 мВт для источников Не-Ne и диодных лазеров. Время выдержки также уменьшалось и составляло от 5 до 60 с. Время аккумуляции и количество спектральных усреднений выбирались вручную, чтобы получить наилучшее соотношение сигнал/шум. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались в диапазоне волновых чисел «отпечаток пальца» для полимеров между 600 см⁻¹ и 1750 см⁻¹ со спектральным разрешением 4 см⁻¹. Инструмент был откалиброван перед оценкой каждой серии образцов с кремниевым стандартом (Хориба, Япония), имеющим известный пик на 519.8 см⁻¹ в течение 1 с. Все спектральные данные были сохранены после регистрации в виде *txt-файлов* для дальнейшей оценки.

Для расшифровки спектральных данных применялось программное обеспечение *BioRad-KnowItAll Informatics* (Thermo Fisher Scientific Inc., США). Также были использованы функции коррекции базовой линии спектрального сигнала и алгоритм фильтрации шумов по методу Савицкого–Голея. Все спектры были нормированы на максимальную интенсивность сигнала. Для спектральной идентификации применялись как спектральные библиотеки *KnowITAll Raman* пластических полимеров, так и литературные данные.

Район исследований

В юго-восточной части Балтийского моря в пределах исключительной экономической зоны (ИЭЗ) России в рейсе 135 НИС «Профессор Штокман» с 3 по 6 апреля 2017 г. с помощью PLEX на четырёх станциях (рис. 11.3.3) были отобраны объёмные пробы воды. На каждой станции отбор производился с 4–6-го горизонтов (подробности см. [Zobkov et al., 2019]).



Рис. 11.3.3. Район исследований: четыре станции в юго-восточной части Балтийского моря в составе российской исключительной экономической зоны Рисунок адаптирован из [Zobkov et al., 2019] с разрешения Elsevier, Copyright © 2019



Рис. 11.3.4. Горизонтальное распределение средней солёности в верхнем трёхметровом слое, полученное методом профилирования СТD в районе Балтийского пролива (3–4 апреля 2017 г., экспедиция 135 НИС «Профессор Штокман») Рисунок адаптирован из [Zobkov et al., 2019] с разрешения Elsevier, Copyright © 2019

Две станции (**A** и **B**) были расположены над прибрежным склоном в 12 и 25 км к северо-западу от входа в Балтийский пролив (рис. 11.3.3 и рис. 11.3.4). Балтийский пролив связывает Вислинский залив с Балтийским морем. Вислинский залив имеет сток более 20 рек, в том числе Преголи, Ногат и т.д. с общей площади водосбора 23 871 км² и населением более одного миллиона человек. Годовой водообмен с морем через Балтийский пролив – 20.7 км³ [Chubarenko, 2008; Rozynski et al., 2015]. Станция **C** находилась в ИЭЗ на максимальном расстоянии от берега (120 км), на отвесном склоне южной части Готландской впадины. Станция **D** – в 22.5 км от побережья, над прибрежным склоном Куршско-Самбийского плато, в 6.5 км от нефтяной платформы Лукойл Кравцовское (D6).

Профилирование CTD выполнено на каждой станции гидрологическим комплексом Hydro bios MWS 12 Slimline. Профилирование CTD также проводилось на 17 станциях мористее Балтийского пролива, чтобы установить зону воздействия опреснённых вод Вислинского залива (рис. 11.3.4).

Вертикальное распределение МП в толще воды

Анализ холостых проб и процедурных заготовок позволил скорректировать степень загрязнения морских вод частицами МП на каждой станции. Количество волокон и плёнок, обнаруженных в соответствующих холостых пробах/заготовках на станциях, вычиталось из количества МП определённой формы, обнаруженных в пробах на каждой станции в каждом слое. В то же время были учтены и результаты анализа задерживающей способности фильтрующей сетки прибора. Образцы от промывки контрольной сетки на каждой станции готовились только один раз и представляли собой суммарное количество задержанных/застрявших в сетке частиц МП на каждой станции. Из-за необходимости сокращения времени отбора проб во время стоянки судна на станции этот способ контроля был выбран вместо метода промывки сетки после отбора образца на каждом горизонте. Принимая во внимание интегральное содержание МП на фильтрующей сетке на станции, содержание частиц МП в промывке было добавлено к среднему значению частиц МП, рассчитанному для отдельных слоёв (подробности см. [Zobkov et al., 2019]).

Станция А находилась в непосредственной близости от Балтийского пролива. Как правило, тёплые и распреснённые плюмы, исходящие из мелкого и быстро прогревающегося Вислинского залива, очевидно, дрейфуют от/вдоль берега в этом районе [Лаврова и др., 2014]. В ходе экспедиции наблюдалась аналогичная ситуация: вертикальная структура T-S (11.3.4, станция A) указала на адвекцию более тёплой и распреснённой воды в верхнем трёхметровом слое. Горизонтальное распределение солёности в верхнем слое (рис. 11.3.5), полученное по данным профилирования СТD, показало, что распреснённые воды из Балтийского пролива двигались вдоль берега в северном направлении, и на станции А была взята проба на содержание МП у границы этих вод (рис.11.3.4). На станции наблюдалась сильная вертикальная стратификация концентрации МП с наибольшим содержанием волокон в подповерхностном и промежуточном слоях. Такое распределение можно объяснить наличием МП в распреснённых водах Балтийского пролива, который получает загрязнённые воды из водосборов рек Вислы и Преголи, населённых пунктов Вислинского залива [Zobkov, Esiukova 2017а]. Волокна и нити доминировали в подповерхностном слое, и их оказалось особенно много на глубине 6.9 м, а их концентрация линейно уменьшалась с глубиной. Это распределение похоже на термохалинную структуру моря. Вероятно, соответствующий градиент плотности воды (пикноклин) затрудняет и препятствует седиментации частиц как взвеси, так и МП [Yurkovskis, 2005; Emeis et al., 2002; Pempkowiak et al., 2002].

Содержание фрагментов МП на станции **A** было наименьшим по сравнению с другими станциями, а концентрация плёнок – того же порядка, что и на других станциях. Вертикальные изменения концентрации плёнок были аналогичны изменениям концентрации фрагментов, но наблюдаемое содержание плёнок оказалось на порядок выше, чем содержание фрагментов (рис. 11.3.5, станция **A**).

Градиента солёности в подповерхностном слое станции **В** не зафиксировано, и влияние тёплых и распреснённых вод из Балтийского пролива здесь не наблюдается. Однако к моменту наблюдений образовался слабый сезонный (весенний) термоклин



🔸 фрагменты 🛥 плёнки 🔸 волокна 🤕 все формы --- температура — солёность 🗕 слои

Рис. 11.3.5. Вертикальное распределение концентраций форм МП (волокон, фрагментов, плёнок) и структуры T-S на станциях отбора проб. Вертикальные изменения плотности определяются солёностью воды, а влияние температуры воды незначительно. Обратите внимание на изменение шкалы на оси концентрации МП

Рисунок адаптирован из [Zobkov et al., 2019] с разрешения Elsevier, Copyright © 2019

в слое на глубине 11–16 м. Хорошо прослеживается двухслойная солёностная стратификация, характерная для Балтийского моря: распреснённый верхний слой и более солёный глубокий слой разделены пикноклином [Chubarenko et al., 2017] на глубине 60–65 м. Нижний слой более тёплой и солёной воды толщиной до 10 м обнаружен на глубинах 80–90 м (рис. 11.3.5, станция В). Волокна и нити доминировали над другими формами МП. Более высокое содержание волокон наблюдалось в подповерхностном и придонном слоях, в то время как в сезонном термоклине содержание волокон на этой станции было самым низким и поэтапно увеличивалось с глубиной в промежуточном слое и пикноклине. Вертикальное распределение фрагментов имело другую структуру: в подповерхностном слое фрагменты не обнаружены, максимальное их содержание наблюдалось в сезонном термоклине, а в пикноклине их количество несколько убывало с глубиной до нуля и незначительно росло у дна. Вертикальное распределение плёнок имело промежуточный вид между фрагментами и волокнами: наибольшее содержание плёнок обнаружено в подповерхностном слое и оно линейно уменьшалось с глубиной до промежуточного слоя с увеличением в пикноклине и последовательным уменьшением у дна (рис. 11.3.5, станция В).

В верхнем слое станции **C** градиент солёности не отмечался. Поверхностные воды нагревались до 4.3°С и образовывали слабый термоклин на глубине 11–15 м с квазиоднородным верхним 10-метровым слоем (рис. 11.3.5, станция **C**). Термохалоклин, образовавшийся во время предыдущего зимнего перемешивания, располагался на глубине 55–64 м, тогда как постепенное повышение температуры в вышележащих водах указывало на существование холодного промежуточного слоя (ХПС) [Chubarenko et al., 2017]. Основной галоклин сформировался на глубине 58–63 м, а вблизи дна наблюдался слой более тёплых и солёных вод толщиной 8 м. Концентрации плёнок и волокон были относительно низкими в подповерхностном слое по сравнению со станцией **B**, при этом самые высокие концентрации этих форм встречались над сезонным термоклином (рис. 11.3.5, станция **C**). Наименьшее содержание всех форм МП отмечалось в ХПС с небольшим увеличением у дна и резкими всплесками концентраций волокон на градиентах плотности, вызванных температурой / солёностью.

Практически неразличимый градиент солёности, наблюдаемый на станции **D**, указывает на однородное зимнее перемешивание на прибрежном склоне Куршско-Самбийского плато. Вертикальный градиент температуры, образовавшийся во время предыдущих кратковременных потеплений в марте, был нарушен похолоданием с температурой воздуха до 2.7°С и ветрами 7–11 м/с северного направления во время отбора проб. Это привело к охлаждению поверхностного слоя воды и интенсивному ветроволновому перемешиванию ранее нагретых поверхностных вод (рис. 11.3.5, станция **D**). Несмотря на интенсивное перемешивание, наибольшая концентрация МП оказалась в подповерхностном слое с преобладающими нитями над всеми другими формами МП (рис. 11.3.5, станция **D**), а самое низкое содержание МП обнаружено выше неразвившегося галоклина, но наблюдался постепенный рост концентраций с глубиной.

Если сравнить все станции, становится ясно, что на прибрежных станциях (**A** и **D**) содержание волокон в верхних слоях было заметно выше, чем на удалённых морских станциях (**B**, **C**) (рис. 11.3.5). Удивительно, но на более глубоких горизонтах содержание всех форм МП имеет одинаковый порядок величины на всех станциях. Наименьшее содержание МП отмечалось в промежуточных слоях с увеличением в верхнем и придонном слоях, что полностью совпадает с предыдущими наблюдениями в Балтийском море [Bagaev et al., 2017, 2018] (подробности см. [Zobkov et al., 2019]). Примеры частиц МП, полученных с помощью прибора PLEX в юго-восточной части Балтийского моря, на рисунке 11.3.3ВК. Среднее объёмное содержание частиц МП на каждой станции представлено в таблице 11.3.1.

В общей сложности 122 образца МП (в основном волокна как наиболее распространённый тип МП) были отобраны в соответствии с их морфологической характеристикой, и 44 из них успешно идентифицированы с помощью микрорамановской спектроскопии. В других случаях идентификация оказалась невозможной из-за небольшого размера образца или сильной фоновой флуоресценции. Те же трудности с использованием спектроскопии Рамана для идентификации МП наблюдались и обсуждались ранее [Ghosal et al., 2018]. В идентифицированных образцах МП обнаружены пластики разных видов (рис. 11.3.6): РЕТ, РА, РЕ, РР, РЅ, РVС, РММА, фенольная (PF) и политерпеновая (PTR) смолы. Обнаружены волокна, идентифицированные как

Станция	Волокна	Плёнки	Фрагменты	Все формы
A	74.1	3.7	0.4	79.1
В	9.1	1.5	0.4	11.1
С	12.4	2.0	0.9	15.4
D	19.3	3.3	0.4	23.0
Среднее (±STD)	28.8±48.6	2.7 ± 1.7	0.5±0.4	32.2±50.4

Среднее (по объёму) содержание частиц МП (шт./м³) на станциях отбора проб*

Таблица 11.3.1

Примечание. STD – стандартное отклонение.

* Таблица адаптирована из [Zobkov et al., 2019] с разрешения Elsevier, Copyright © 2019.





Рисунок адаптирован из [Zobkov et al., 2019], с изменениями, с разрешения Elsevier, Copyright © 2019

углеволокна (Carbon), они были равномерно толстыми и не сужающимися к концам, имели трёхмерный изгиб, чистый и однородный чёрно-фиолетовый цвет, указывающий на антропогенное происхождение [Norén, 2007]. Также выявлены полимер фторуглерод (PVDF), целлюлоза, ацетат целлюлозы, технический углерод (t-carbon), применяемый в изготовлении автомобильных шин. Полимеры CE, CA, t-carbon на самом деле не являются пластиками, однако они имеют искусственное происхождение и могут быть классифицированы как морской мусор. Основной вид полимера некоторых образцов не удалось идентифицировать из-за сильного сигнала, вызванного синтетическими красками (SD): зелёный цвет фрагментов (Horasol Green G-K), голубые хлопья (Cobalt Phthalocyanine), прозрачные светло-голубые волокна (Methylene Blue) и светло-голубые волокна (Drimaten Turquose X-2G). Учитывая, что все красители имеют синтетическое происхождение и обычно применяются в качестве красителей для пластмасс, все такие образцы были отнесены к категории МП.

Поливинилметиловый эфир (PVME) обнаружен в образцах прозрачного фрагмента и прозрачных и прозрачно-зелёных волокон. В естественных условиях PVME сам по себе не является твёрдым полимером, но его можно применять в качестве адгезивов, антиадгезионных и поверхностных покрытий, смазок, эластомеров, антикоррозионных агентов, формовочных смесей, средств личной гигиены, волокон и текстильных покрытий [Polymer Properties Database, 2015]. Ранее его обнаружили в косметике и бытовой химии и классифицировали как «неверифицированный полимерный ингредиент» [Fauna & Flora International, 2017]. Насколько нам известно, это первое наблюдение данного типа полимера в морской среде, и из-за полимерной природы этого соединения оно отнесено к МП.

Обсуждение результатов и выводы

Внешнее загрязнение образцов – большая проблема при проведении отбора проб всех видов, что необходимо учитывать и с максимальной эффективностью предотвращать или уменьшать. Так, в работе [Zobkov et al., 2019] отмечено, что содержание МП в холостых пробах вызвано в основном воздушным загрязнением на палубе судна. Тем не менее количество волокон в контрольных образцах не было статистически значимым по сравнению с концентрацией МП, обнаруженной в самих образцах, и степень фонового загрязнения учитывалась в результатах. Уменьшение возможных источников загрязнения на палубе судна во время подобных работ по пробоотбору возможно благодаря использованию новой одежды из натуральных материалов и инструментов без износа (а предпочтительнее – без применения синтетики и пластика) не только группой, работающей с МП, но и всеми участниками полевой экспедиции.

Исследования, касающиеся вертикальных профилей распределения МП или, по крайней мере, содержания МП в объёмных пробах воды, очень скудны, что затрудняет сравнение результатов. Более того, часто используются разные инструменты для отбора проб с различными размерами ячеек и методиками лабораторной обработки образцов, что затрудняет количественное сравнение [Hidalgo-Ruz et al., 2012; Filella, 2015; Rocha-Santos, Duarte, 2015]. Высокая пространственная изменчивость, на которую указывает стандартное отклонение почти той же величины, что и среднее значение, также затрудняет сравнение данных большинства исследований. Предыдущие исследования МП в собственно Балтийском море, проведённые группой ЛФМ АО ИО РАН годом ранее (весной 2016 г.) в Гданьском бассейне во время экспедиции на НИС ПШ-131 с применением батометров Нискина и фильтров аналогичного размера ячеек (174 мкм) [Bagaev et al., 2018], показали, что содержание МП в три раза выше (в среднем 92.3±123 шт./м³, чем при отборе с помощью PLEX, как представлено в работе [Zobkov et al., 2019]. Однако, если исключить хлопья краски (среднее значение 53.8 шт./м³), мы получаем среднее содержание 38.5 шт./м³, что очень близко к результатам отбора с помощью PLEX (32.2 шт./м³).

Первые исследования толщи воды, проведённые в стратифицированном Балтийском море [Bagaev et al., 2018], показали, что содержание МП на промежуточных глубинах было в 3–6 раз ниже, чем в приповерхностном и придонном слоях, с максимумом в поверхностных слоях. Мур с коллегами [Moore et al., 2005] также отмечали вертикальную стратификацию МП в прибрежных водах Калифорнии, где максимальное содержание МП было обнаружено вблизи поверхности, более низкое содержание – в промежуточных слоях; а над дном они были выше, чем в промежуточных, но меньше, чем в поверхностных слоях. На трёх станциях (В, С, D) из четырёх, описанных в работе [Zobkov et al., 2019], наблюдалось такое же распределение, которое подтвердило предыдущие предположения [Bagaev et al., 2018]. Эта неоднородность связана с вертикальной термохалинной структурой толщи воды и подтверждается статистически значимым различием между содержанием МП в термоклине и пикноклине, придонном, подповерхностном и промежуточном слоях. Наличие высокого содержания МП в прибрежных водах, особенно в районе Балтийского пролива, хорошо согласуется с результатами исследования [Desforges et al., 2014], проведённого в северо-восточной части Тихого океана, где содержание волокон в прибрежных водах было статистически выше, чем в водах открытого моря, что указывает на наземное происхождение волокон МП.

Балтийский пролив принимает сток с водосбора с населением более одного миллиона человек, а многие очистные сооружения, сбрасывают воды в реку Вислу и Вислинский залив. Опреснённый водный плюм, находящийся в поверхностном слое воды на станции **A** (см. рис. 11.3.4 на с. 271), содержал большое количество волокон, что указывает на их наземное происхождение. Однако над дном содержание волокон было того же порядка, что и на других станциях (см. рис. 11.3.5 на с. 273). Этот факт подтверждает идею о том, что волокна в верхнем и промежуточном слоях могут происходить из густонаселённых районов [Bagaev et al., 2017], в то время как волокна в придонных слоях «приходят» из более глубоких районов открытого моря наряду с горизонтальной адвекцией холодных солёных вод [Cieślikiewicz et al., 2017; Myrberg, Andrejev, 2003; Babakov, 2010].

Сливы бытовых стиральных машин в канализацию были выделены среди других источников МП [Browne et al., 2011] и большое количество волокон, обнаруженное в поверхностном и промежуточном слоях вблизи Балтийского пролива, определённо может происходить из этого источника. Химический состав волокон МП на станции **A** (см рис. 11.3.6 станция **A** на с. 275) также подтверждает это предположение: видно, что МП, найденные на этой станции, в основном состояли из PA, PES/PET, PP и CE (более 52%), которая часто применяется в текстильной промышленности и производстве одежды. Широкий спектр идентифицированных полимеров (13) также указывает на многочисленные источники МП. Это распределение полностью отличается от того, которое наблюдалось на станции **D** (см. рис. 11.3.6, станция **D** на с. 275), где МП был в основном представлен волокнами из PET, PE и PP – с идентифицированными

только девятью типами полимеров. Нефтяная платформа Лукойла Кравцовское (D6), расположенная рядом с участком отбора проб, использует принцип нулевого сброса, других возможных точечных источников МП вблизи станции **D** нет.

Источники волокон к настоящему времени изучены плохо [Cesa et al., 2017], и геотекстиль недавно был предложен в качестве одного из возможных источников МП [Wiewel, Lamoree, 2016; Cesa et al., 2017]. Геотекстиль широко применяется вдоль побережья Самбийского полуострова от мыса Таран до корня Куршской косы [Есюкова и др., 2018а]. Геосинтетические материалы используются в гидротехнических и берегозащитных сооружениях на берегу Балтийского моря, таких как габионы, подпорные стенки, променады, опоры, склоноукрепительные конструкции и т.д. Большие полотна геотекстиля (тканые и нетканые геотекстили, геоячейки) со следами значительной деградации во время эпизодов сильных и разрушительных штормов отрываются от деформированных сооружений и мигрируют на большие расстояния вдоль береговой линии под действием течений и ветроволнового воздействия [Есюкова и др., 2018а]. Из 17 образцов геотекстиля, отобранных во время береговых экспедиций на Самбийском полуострове [Есюкова и др., 2018а], при анализе с применением микрорамановской спектроскопии в 41% был РР, РЕТ (35%), РЕ (11%) и РА (6%). Три из восьми волокон PET, обнаруженных на станции **D** и идентифицированных, показали спектры комбинационного рассеяния, идентичные спектрам геотекстиля типа дор*нит* [Shkundin, Ronzhin, 1992]. Образцы дорнита отобраны у основания валунной отмостки, возведённой при строительстве променада в Светлогорске. Полотна и фрагменты различного размера и степени деградации и изношенности этого конкретного геосинтетического материала (в совокупности с фрагментами тканых геоячеек и биг-бэгов) найдены в большом количестве на пляжах Самбийского полуострова и Куршской косы во время береговых экспедиций [Есюкова и др., 2018а]. Это указывает на то, что геотекстиль, используемый в берегоукрепительных сооружениях, может определённо рассматриваться как источник волокон МП в морях и может вносить существенный вклад в общее содержание МП в окружающей среде.

Пятнадцать различных видов полимеров были идентифицированы с помощью спектроскопии Рамана, и 89% идентифицированных образцов оказались МП. Результаты микрорамановской спектроскопии образцов МП, полученных с помощью прибора PLEX, и образцов геосинтетики с пляжей указывают, что геотекстиль, применяемый в прибрежных гидротехнических и берегозащитных сооружениях, по-видимому, является источником волокон, обнаруженных в морской среде. Наблюдаемая сильная неоднородность распределения МП в предыдущих исследованиях показала, что МП не обязательно сконцентрированы вблизи поверхности, но могут иметь в стратифицированном водном столбе комплексную вертикальную структуру. Пробоотборник PLEX продемонстрировал свою эффективность для прибрежных вод при сборе репрезентативных объёмов воды для количественных оценок МП до глубины 100 м. В данной конструкции PLEX не может отбирать пробы из поверхностного слоя воды, однако для этой цели отбор пробы воды с помощью PLEX может быть дополнен отбором проб с поверхностной буксировкой сети типа манта-трала.

Глава 12

МИКРОПЛАСТИК В ДОННЫХ ОСАДКАХ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

§ 12.1. Современное состояние исследований

Частицы пластика разных видов полимеров могут быть тяжелее или легче воды и могут тонуть или плавать на её поверхности, но многие из них в результате биообрастания, деградации и «заселения» микроорганизмами или налипания более плотных частиц (например, песчинок) приобретают отрицательную плавучесть и опускаются на морское дно [Lobelle, 2011; Morét-Ferguson et al., 2010]. Недавние исследования показали, что морской мусор вдоль прибрежных подводных каньонов переносится в глубоководные районы [Ioakeimidis et al., 2014]. В целом морское дно превращается в конечное «хранилище» частиц МП [Barnes et al., 2009]. Существуют доказательства того, что донные осадки становятся основным «накопителем» волокон МП [Woodall et al., 2014].

В Балтийском море отсутствует система постоянных течений и приливов, поэтому на дне могут быть «свалки» морского мусора и МП [MONAS, 2014]. Наряду с макромусором, также могут быть локальные скопления МП по всему морскому дну. Во многих исследованиях отмечается, что волокна – наиболее распространённая форма МП в Балтийском море [MONAS, 2014]. Изучение загрязнения донных отложений Балтийского моря частицами МП единичны. Репрезентативные данные по концентрациям МП в основном представлены только для пляжевых отложений [Stolte et al., 2015; Stolte, 2015; Esiukova, 2017]. В ряде публикаций сообщается об исследованиях загрязнения сточных вод из очистных сооружений как источников вброса микроскопических антропогенных частиц в морскую среду Швеции и Финляндии, что приводит к накоплению МП в донных отложениях поблизости с этим источниками загрязнения [Magnusson et al., 2016; Talvitie et al., 2015]. В Северном море проводятся систематические исследования загрязнения частицами МП морской среды [Claessens et al., 2011; Dekiff et al., 2014; Norén, 2007; Leslie et al., 2013; Strand, Tairova, 2016; Löder et al., 2015], но количественное сравнение с большинством из них становится проблематичным из-за различных методов анализа и единиц измерения концентраций МП [Hidalgo-Ruz et al., 2012]. Тем не менее любой полученный результат является ценным при условии, что работа с донными осадками – одна из наиболее сложных задач как из-за технических особенностей отбора проб, так и их обработки.

Так, в работе [Enders et al., 2019] изучено загрязнение МП (полимеры, частицы краски и микросферы) донных отложений в Готландском и Арконском бассейнах и лимане в низовьях реки Варнов, а также дан сравнительный анализ (в шт./кг сух. веса). Отбор проб донных отложений в лимане проводился с борта лодки с использованием дночерпателя Ван Вина (0.04 м² с максимальной вместимостью 5 л). Масса влажного осадка варьировалась от 1550 до 2700 г (с тремя повторами на двух станциях). В Арконском и Готландском бассейнах пробы отбирались как седиментационной ловушкой (Ø80 см, площадь 0.503 м²), так и пробоотборником бокс-корером (площадь 15×15 см, глубина отбора проб 10 см, до 1 кг влажного осадка). Оказалось, что общая численность МП вдоль русла реки была самой высокой в верхней части лимана, а затем неуклонно снижалась вниз по течению к устью реки, с диапазоном колебания в два порядка: медиана 93 (диапазон 46–100) шт./кг сух. веса, но на одной из станций выявлены повышенные значения до 346 шт./кг сух. веса. В открытой части Балтийского моря у устья реки Варнов обнаружено низкое содержание МП – до 2 шт./кг сух. веса, в то время как в примыкающем боковом рукаве реки Варнов (старый канал Альтер Стром (Alter Strom)) обнаружены наибольшие концентрации – до 379±28 шт./кг сух. веса.

Для установления характера распределения МП в морской среде, связанного с закономерностями и особенностями переноса частиц (согласно [Soulsby, 1997; Kowalski et al., 2016]), в работе [Enders et al., 2019] приведены результаты анализа по трём наиболее определяющим характеристикам (размер, плотность и форма) МП, а также по химическому составу полимеров в образцах. Оказалось, что вдоль лимана количество полимеров высокой плотности более чем в два раза превышало количество полимеров низкой плотности. Так, в среднем в лимане частицы краски и (плотность ~1.6 г/см³) и микросферы из PS были также отнесены к категории полимеров высокой плотности, что привело к процентному содержанию 90 и 95%, соответственно. В отложениях канала Альтер Стром полимеры низкой плотности оказались более распространёнными – 23%, а в остальном общее распределение полимеров в значительной степени совпадало с такими же в устье реки. По форме МП были разделены на волокна и частицы. Среди частиц преобладали фрагменты неправильной формы и сферы. Волокна МП в основном представлены PAN, PA и PP и были немногочисленны на разрезе устья реки. В канале Альтер Стром концентрация волокон составляла 84±45 шт./кг сух. веса, что примерно соизмеримо с концентрацией частиц полимеров. Хотя большинство волокон по плотности можно отнести к фракции полимера высокой плотности (в целом 64%), но их распределение хорошо совпадает с распределением у частиц полимеров низкой плотности. Также в статье анализируется связь с гранулометрическим составом отложений и вероятных источников загрязнения. Для морских образцов из Готландского и Арконского бассейнов распределение частиц МП высокой плотности (с размерами от 1000 до 5000 мкм) хорошо коррелировали с фракцией песков мелкозернистых донных отложений (125–250 мкм) (r = 0.96). Аналогично, распределение частиц МП высокой плотности (с размерами от 500 до 1000 мкм) достаточно хорошо коррелирует (r = 0.94) с размерами зёрен осадков (16–125 мкм, от алевритов до

тонко-, мелкозернистых песков). Но полимеры частиц и волокон низкой плотности не показали чёткой корреляции ни с одной из этих фракций. Отмечено, что пространственное распределение полимеров низкой плотности и волокон высокой плотности в исследуемом диапазоне размеров было одинаковым. Наилучшая корреляция этой категории МП с илом (4–63 мкм, r = 0.51), но зато обнаружена значительная корреляция между частицами низкой плотности в сочетании со всеми волокнами и фракцией тонкого осадка <63 мкм (r = 0.88). Оказалось, что чем мельче осадок, тем больше общее количество МП: мелкозернистая фракция осадка (<63 мкм) коррелировала с общим количеством МП (r = 0.86).

В работе Лоренц [Lorenz, 2014] исследованы образцы донных отложений, отобранные с помощью пробоотборника Ван Вина на 38 различных участках (в Северном и Балтийском морях) в период с сентября по октябрь 2013 г. Из сублиторальных образцов для анализа на МП были отобраны пять образцов из Северного моря и пять образцов из Балтийского. Экстракция МП осуществлялась с использованием Мюнхенского сепаратора для извлечения частиц пластика из осадков (MPSS). Из-за сложностей работы с осадками из Балийского моря (мелкие фракции – илы, пелиты, алевриты) в MPSS отсутствуют соответствующие данные по концентрациям МП в донных отложениях, представлены недостаточные данные только по одному фильтру с количеством частиц 10 шт. (PP (80%), PE (10%), PEST (10%)). В Северном море (в основном присутствовали фракции песка) концентрация МП составила: медиана 39 (диапазон 34–74) шт./кг сух. веса, или 49.6±18.1 шт./кг сух. веса. Наибольшее количество пластиковых частиц в одном образце составило 105 и 104 шт., далее 93, 91 и 63 шт. Наибольший диапазон видов пластмасс на одной станции 9 из 11 типов. Во всех образцах высокая степень присутствия РР, РЕ и РММА. Отмечено, что после РР во всех образцах был обнаружен только PS, и этот полимер находится на третьем месте по частоте встречаемости.

Страндт с соавторами [Strand et al., 2013] исследовали пробы донных осадков в ходе пилотного национального мониторинга по загрязнению МП морских открытых и прибрежных вод Дании (NOVANA) Балтийского и Северного морей в 2012 г. и кампании по отбору проб в 2013 г. Анализ показал, что МП присутствовали во всех образцах с концентрацией частиц МП 0.6–36 шт. на 10 г сух. веса. Частицы МП экстрагированы из пробы влажного осадка массой в 100 г. Частицы собирали с использованием сит для осадка во фракциях: 38 мкм – 1 мм; 1–5 и >5 мм. Частицы классифицированы в соответствии с их цветом и формой/структурой: волокна, хлопья, гранулы или сферы. Наибольшее количество МП выявлено от Датских проливов до Арконского бассейна, особенно в районе Ньюборг фьорд (Nyborg Fjord) (36 шт. на 10 г сух. веса) – с высокой концентрацией хлопьев и гранул (почти в 6 раз больше, чем волокон). В отдельных районах концентрации МП (значения в шт./кг сух. веса для размеров >38 мкм приведены в обзоре работ [Magnusson et al., 2016]): Скагеррак и Каттегат – 120 (диапазон 60–195) шт./кг сух. веса, Большой Бельт – 380 (диапазон 280–1090) шт./кг сух. веса, Балтийское море – 335 (диапазон 145–543) шт./кг сух. веса. По химическому составу идентифицированы пластики: PP, PES, акрилаты, алкидные краски. По всей области исследований были обнаружены корреляции между содержанием МП и процентом общего органического углерода (TOC) и мелких фракций отложений (<63 мкм), что свидетельствует о том, что МП накапливается в зонах осадочных отложений, т.е.

параллельно с органическими загрязнителями. Также были установлены значимые корреляции содержания МП в отложениях с полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) и в меньшей степени с алкилфенолами и фталатами.

В работе [Zobkov, Esiukova, 2017а] показано, что МП был выявлен во всех анализируемых пробах донных отложений Юго-Восточной Балтики (ЮВБ) (Гданьский залив) со средней концентрацией 34±10 шт./кг сух. веса. Фрагменты были обнаружены у побережья на глубине около 5 м, плёнки наблюдались вдали от берега на глубине 25–35 м. Концентрация волокон медленно снижалась по направлению от побережья к глубокой воде. Подробное описание района исследований, отбора и обработки образцов, анализ результатов представлены в § 12.2.

В статье [Zobkov, Esiukova, 2017b] обсуждаются результаты извлечения МП из донных отложений Гданьского залива и Борнхольмского бассейна Балтийского моря двумя методами (методом MPSS и модифицированным методом NOAA), а также результаты тестирования работы Мюнхенского сепаратора для извлечения частиц пластика из осадков (MPSS) при различных условиях эксплуатации с разными типами донных образцов. Во всех образцах общее содержание МП, полученное методом MPSS (медиана 17.2 (диапазон 5.8–76.5) шт./кг сух. веса, 27.3±25.6 шт./кг сух. веса), оказалось значительно ниже, чем то, которое оценено с помощью модифицированного метода NOAA (медиана 390.5 (диапазон 103.2–1266.2) шт./кг сух. веса, или 547.9±400.5 шт./ кг сух. веса). В тестируемых пробах донных отложений концентрации МП составили от 50.2 до 204.3 шт./кг сух. веса. Подробное описание района исследований, отбора и методов обработки образцов, анализ результатов – в § 12.3.

В работе [Esiukova et al., 2020b] дан обзор результатов анализа загрязнения МП донных осадков, которые были собраны на 53 станциях в собственно Балтийском море. Концентрации МП составили: медиана 519 (диапазон 103–10179) шт./кг сух. веса, 876±1427 шт./кг сух. веса. Подробное описание района отбора проб, методов отбора и обработки образцов, анализ результатов – в § 12.4.

Талвитие с соавторами [Talvitie et al., 2015] изучили загрязнение МП донных отложений в районах, расположенных с Хельсинки, близких к точкам сброса сточных вод. Пробы отбирались в двух точках с помощью пробоотборника Gemax-корер (верхние 30 мм отложений). В месте сброса очистной станции Виикинмяки (Viikinmäki WWTP) обнаружены волокна (1.7±1.0 шт./кг сух. веса), чёрные углеродные частицы (1220±160 шт./кг сух. веса), синтетические частицы (7.2±4.9 шт./кг сух. веса) и кольцеобразные частицы (70±20 шт./кг сух. веса). В месте сброса сточных вод Суоменоя (Suomenoja) выявлены волокна (4.7±3.5 шт./кг сух. веса), чёрные углеродные частицы $(1060\pm471 \text{ шт./кг сух. веса})$, синтетические частицы $(10\pm14 \text{ шт./кг сух. веса})$ и кольцеобразные частицы (3.8±2.3 шт./кг сух. веса). На контрольном участке обнаружены волокна (1.7±1.3 шт./кг сух. веса), чёрные углеродные частицы (346±186 шт./кг сух. веса), синтетические частицы (0 шт./кг сух. веса) и кольцеобразные частицы (1.9±1.5 шт./кг сух. веса). В точке сброса очистной станции Виикинмяки содержание только чёрных углеродных и кольцеобразных частиц оказалось значительно выше по сравнению с контрольным участком (данные дисперсионного анализа (ANOVA)). Ощутимого различия между значениями концентрации волокон и синтетических частиц из точки сброса очистной станции Виикинмяки и контрольной точкой не

выявлено. Различия между значениями концентрации по каким-либо типам частиц или волокон из точки сброса очистной станции Суоменоя и контрольной точкой не обнаружено. Результаты показывают, что очистные сооружения могут служить одним из путей проникновения МП в морскую среду.

Таким образом, концентрации МП в донных отложениях ЮВБ, представленные в работе [Zobkov, Esiukova, 2017а], более чем в два раза выше, чем в исследованиях [Talvitie et al., 2015] для финской части Балтийского моря, и более чем в десять раз ниже, чем данные [Strand et al., 2013] для Арконского бассейна и Датских проливов и заливов. Можно отметить тенденцию роста концентрации МП с севера на юг. Но более тщательное изучение показывает, что средняя концентрация МП в центральной части Балтийского моря, по-видимому, в 20 раз выше, чем в районе сброса сточных вод Хельсинки. Надо принять во внимание, что сточные воды известны как точечные источники первичных МП [Andrady, 2011; Rilling, 2012].

Сравнивая методы извлечения и обнаружения МП, применяемые в различных исследованиях (табл. 12.1.1), становится очевидным, что они значительно различаются, и в настоящее время их невозможно сравнивать. Например, концентрации МП,

Таблица 12.1.1

Район	Источ-	Нижняя граница	Наблюда ции, ц	емые ко пт./кг сух	нцентра- к. веса	Методы сепарации
ганон	ники размера Фраг- Плён- МП менты ки		Волокна	и обнаружения		
Балтийское море, пляжи Германии	[Stolte, 2015]	55 мкм	2.5±2	2.5	140±135	Флотация в насыщен- ном растворе $CaCl_2$, всплывший и надоса- дочный аналит, окис- ление биоты H_2O_2 , ми- кроскоп
Балтийское море, Хель- синки, возле источника Вии- кинмяки сброса сточных вод		20 мкм	9.0±6	. 1ª	2.1±1.3 [¢]	
Балтийское море, Хельсин- ки, возле источ- ника Суоменоя сброса сточных вод	[Talvitie et al., 2015]	20 мкм	23.8±1	.7.5ª	5.9±4.4ª	Флотация в насыщен- ном растворе NaCl, экстракция только всплывшего аналита, микроскоп
Балтийское море, Хельсин- ки, морская зона		20 мкм	0		2.2±1.6ª	

Средние концентрации МП, обнаруженные в отложениях Балтийского моря*

Таблица	12.1.1	(окончание)
---------	--------	-------------

Балтийское море, Аркон- ский бассейн, морская зона Балтийскоо	лтийское оре, Аркон- ий бассейн, орская зона вt al.,	38 мкм	175±	±35 ⁶	480±28 ⁶	Окисление биоты, флотация в насыщен- ном растворе NaCl, экстракция только
море, Датские проливы и за- ливы	2013]	38 мкм	100±	±69 ^в	125±106 ^в	всплывшего аналита, микроскоп + FTIR (для некоторых частиц)
Балтийское море, Гданьский залив, прибреж- ная зона	[Zobkov, Esiukova, 2017a]	500 мкм	11.5± 3.7±6.9	=13.0 7.8±13.7	22.6±14.0	Флотация в насыщен- ном растворе $ZnCl_2$, всплывший и надоса- дочный аналит, окис- ление биоты H_2O_2 , сте- реомикроскоп
Собственно Бал- тийское море	[Esiukova et al., 2020b]	174 мкм	175± 41±58	182 134±175	701±1306	Флотация в насыщен- ном растворе ZnCl ₂ , всплывший и надоса- дочный аналит, окис- ление биоты H ₂ O ₂ , стереомикроскоп + микрорамановская спектроскопия

Примечания.

^аПересчитывается от сырого веса с использованием коэффициента 1.25 в качестве среднего отношения влажного осадка веса / сухого осадка [Claessens et al., 2011], доверительный интервал рассчитывается с *p* < 0.01.

⁶ Исходная единица измерения (шт./10 г сух. веса), среднее значение рассчитано для районов Арконский бассейн и Хьельм Багт (Hjelm Bught).

^в Исходная единица измерения (шт./10 г сух. веса), среднее значение рассчитано для районов Фемарн Бальт (Fehmarn Baelt), Сид Фо Хвен (Syd for Hven), Вейро (Vejro), Коге Багт (Koge Bugt).

* Таблица адаптирована из [Zobkov, Esiukova, 2017а], с изменениями, с разрешения Elsevier, Copyright © 2016.

показанные Страндт с соавторами [Strand et al., 2013] значительно выше, чем в других работах. Эти высокие концентрации могут быть объяснены как малой массой пробы, взятой для анализа (100 г влажного осадка), так и существенно отличающимися процедурами анализа. Ещё одна возможная причина заключается в том, что образцы брались в илистых заливах, где ожидается, что концентрации МП, особенно волокон, могут быть высокими [Woodall et al., 2014]. Ещё одна проблема возникает во время сравнения результатов: во многих исследованиях МП в Балтийском море МП не разделяются на отдельные формы (т.е. на фрагменты и плёнки), а подсчитываются просто частицы, невзирая на их различные физические свойства [Chubarenko et al., 2016]. Несмотря на разные процедуры анализа [Claessens et al., 2011; Stolte, 2015; Strand et al., 2013; Zobkov, Esiukova, 2017а], большинство исследователей отмечают, что волокна доминируют среди всех форм МП.

И наконец, как информация к размышлению – необычная и интересная экспериментальная работа по трёхмерному перераспределению МП в донных осадках под воздействием бентосных организмов [Näkki et al., 2017]. Авторы изучили воздействие бентосных организмов на перенос вторичных МП в более глубокие слои в «мягких» донных осадков в северной части Балтийского моря (у юго-запада Финляндии). Биотурбации, т.е. перемешивания донных осадков морскими организмами, говорит о важности биологической активности на морском дне. Поскольку биотурбация изменяет распределение естественных частиц на обитаемом мягком дне, то исследователи провели эксперимент с мезокосмами с обычными бентосными беспозвоночными, чтобы изучить их влияние на распределение вторичных МП (<1 мм). Осадок и бентосных животных для эксперимента собирали в феврале и апреле 2015 г. с применением дночерпателя Ван Вина в трёх местах с глубин 7; 20; 34 м и донным тралом с глубины 36 м. Очищенный от биоты, гомогенизированный и тщательно подготовленный осадок (30 цилиндров, высота 20 см, диаметр 14 см с подвижным дном) далее использовали как для контроля, так и подселения бентосных организмов в цилиндры с естественными донными отложениями (с учётом естественной плотности заселения, обнаруженной в северной части Балтийского моря). Фрагменты лески (диаметр 200 мкм, длины 50; 150; 300 мкм) добавляли к каждому подготовленному образцу: 490 шт. (50 мкм), 880 шт. (150 мкм) и 390 шт. (300 мкм), что соответствует концентрациям 114 400 шт./м², 880 шт./л осадка, 1790 шт./кг сух. веса. Относительно высокая концентрация МП использовалась в случае возникновения проблем с извлечением МП из осадка. Оказалось, что в течение трёх недель исследований бентосное сообщество увеличило концентрацию МП на глубине 1.7–5.1 см осадка. Эксперимент выявил чёткий вертикальный градиент в распределении МП, причем содержание МП было наиболее высоким в самых верхних слоях осадка и уменьшалось с глубиной. Балтийский моллюск Macoma balthica стал единственным изученным животным, которое проглотило МП. В этом исследовании подчёркивается необходимость дальнейшего изучения вертикального распределения МП в естественных донных отложениях для надёжной оценки численности МП на морском дне, а также потенциальное воздействие МП на бентосные сообщества.

§ 12.2. Микропластик в донных отложениях Юго-Восточной Балтики: методика количественного определения МП и первые результаты

В данном параграфе пойдет речь об исследованиях, проведённых в лаборатории физики моря АО ИО РАН, и результатах, опубликованных в статье [Zobkov, Esiukova, 2017а].

Работа по изучению степени загрязнения донных осадков [Zobkov, Esiukova, 2017а] стала пилотной в Юго-Восточной Балтике. С учётом того, что отсутствуют стандартизированные процедуры сбора, подготовки и идентификации МП, разработка этих стандартизированных процедур имеет большое значение для оценки концентраций МП и сравнения с данными других исследователей. Тем не менее многими учеными в настоящее время прилагаются значительные усилия по разработке и апробации методов отбора и подготовки проб воды, донных и береговых отложений, а также подготовке методики обнаружения в них частиц МП. Одно из первых достижений в этой области – методика лабораторного анализа для количественного определения синтетических частиц в воде и отложениях по программе исследования морского мусора NOAA [Masura et al., 2015]. Способ состоит из двух последовательных стадий: плотностное разделение и мокрое окисления с использованием перекиси водорода для устранения биологического материала. Методика имеет ряд недостатков и носит исключительно рекомендательный характер, и при реализации мониторинговых программ требуется выбор конкретных решений в зависимости от поставленных в них задач. Авторам пришлось проводить апробацию методики и вырабатывать свои рекомендации в процессе исследований, так как в ходе анализа были обнаружены некоторые процедуры, которые не совсем применимы к образцам донных отложений.

Целью пилотного исследования [Zobkov, Esiukova, 2017а] были: (1) выработка рекомендаций по усовершенствованию метода NOAA, позволяющему извлечь из осадков не только частицы, но и волокна; (2) интегрирование анализа контроля качества в рабочий процесс лаборатории и (3) упрощение процедуры экстракции. Предложенные модификации применены на практике и испытаны при анализе образцов прибрежных донных отложений. Благодаря схожей технологии извлечения и аналогичным единицам измерения концентраций МП в донных отложениях было обеспечено количественное сравнение полученных результатов для российского сектора Юго-Восточной Балтики с данными по Северному морю [Claessens et al., 2011].

Пробы донных отложений были отобраны 9 октября 2015 г. в юго-восточной части Балтийского моря у входа в Балтийский пролив (рис. 12.2.1). Постоянный водообмен между Вислинским заливом и Балтийским морем осуществляется через Балтийский пролив (шириной 400 м и глубиной от 6 до 12 м). Вислинский залив – один из крупнейших в Балтийском море. Сток заливных вод в море составляет около 20.7 км³/год [Chubarenko et al., 2012]. Река Преголя – одна из основных рек залива (сток около 2.7 км³/год), общая площадь водосбора – 14 783 км² с населением >1.3 млн, а сток всех рек в залив – 3.7 км³/год [Chubarenko, 2008].

Множество потенциальных источников загрязнения расположены вверх по течению рек и вдоль побережья залива, включая промышленные предприятия, фабрики, очистные сооружения, рыбоперерабатывающие предприятия и порты в Калининграде, Балтийске и Светлом. По Калининградскому морскому судоходному каналу осуществляется навигация из Калининградского морского и рыбного портов в Балтийское море через Балтийский пролив. Залив интенсивно используется для судоходства и рыбной ловли. По совокупности всех вышеперечисленных причин ожидается, что район Балтийского пролива может быть сильно загрязнён частицами МП.

Пробы донных отложений собраны 9.10.2015 г. с борта небольшого судна на семи станциях – от берега (глубина 3 м) и до удаления 13 км от берега (глубина 30 м) в условиях спокойной воды (рис. 12.2.1). В течение одной недели до отбора проб преобладала тихая и тёплая погода с лёгким ветром восточного направления (менее 5 м/с).



Рис. 12.2.1. Расположение станций отбора проб

На каждой станции (названной ГЗ-ХХм, что означает «Гданьский залив, глубина XX м»), образцы (объёмом 10 л каждая) отбирались с помощью драги с ручным управлением (траление поверхности морского дна) с размером прямоугольной горловины 200×100 мм, оснащённой сменными хлопчатобумажными мешками для образцов.

Образцы в лабораторию перевозили в ведрах, упаковывали в хлопчатобумажные мешки, а затем аккуратно перекладывали в чистые алюминиевые баллоны с герметичной крышкой, чтобы исключить внешнее загрязнение образцов. Перед анализом в лаборатории образцы гомогенизировали путём интенсивного перемешивания с использованием длинной чистой ложки-шумовки из нержавеющей стали. После перемешивания отбирали образцы для анализа. Та же самая процедура перемешивания применялась ранее Лесли с соавторами [Leslie et al., 2013]. Для анализа МП отбирали 400 г образца, а второй образец (400 г) использовали для определения сухого веса осадка и гранулометрического состава образца.

Процедура анализа: первая модификация метода NOAA

Анализ на МП в донных отложениях проводился с применением лабораторного метода NOAA [Masura et al., 2015], но качественно модифицированного. Анализ состоял из пяти основных этапов: экстракция, жидкое окисление (очистка от органического материала), расщепление кальцитовой фракции, плотностное разделение и использование стереомикроскопа для обнаружения МП (см. рис. 12.2.1 ВК).

Экстракция. Стадия экстракции была направлена на отделение частиц МП, органического вещества и других более лёгких фракций (общее количество твёрдых веществ) от более тяжёлых отложений. Модифицирован раздел 3.5 метода NOAA [Masura et al., 2015]. Подробности алгоритма процедур представлены на рисунке 12.2.2. Раствор для флотации (300 мл) ZnCl₂ (55%, удельная плотность 1.6 г/мл) добавляли в стеклянный стакан ёмкостью 800 мл, содержащий 400 г влажного осадка донных отложений, и затем перемешивали в течение 10 мин ложкой из нержавеющей стали. После отстаивания в течение 1 ч раствор со всплывшими частицами фильтровали через полиамидную сетку размером 20×20 см (размер ячейки 174 мкм). Фильтр был сложен в виде конуса, помещён в стеклянную воронку диаметром 150 мм и закреплён металлическими неокрашенными скрепками. Все всплывшие твёрдые частицы сливались на фильтр из наклонённого стакана. Стенки стакана дважды ополаскивали ZnCl, с использованием спринцовки. Взвесь с нейтральной плавучестью, оставшаяся в стакане над осадком, снова флотировали, сливали на фильтр и далее анализировали одновременно со всплывшей взвесью. Сетку аккуратно обмывали из спринцовки дистиллированной водой, чтобы смыть раствор ZnCl₂, снимали с воронки, и все оставшиеся твёрдые вещества в свёрнутом на конус фильтре осторожно опущены на несколько минут в 600-мл стакан с дистиллированной водой для окончательного удаления ZnCl_a.

Жидкое окисление (очистка от органического материала). Стадия жидкого окисления проводилась для удаления натурального органического материала. Этап выполнялся в соответствии с процедурами раздела 3.7 метода NOAA [Masura et al., 2015], но вместо горячей плиты использовалась водяная баня из соображений безопасности. Для окисления брали 25 мл 30% перекиси водорода (H₂O₂) и 25 мл раствора катализатора Fe(II), которые добавляли в стеклянный стакан ёмкостью 600 мл, содержащий смытые с фильтра (дистиллированной водой из спринцовки) твёрдые вещества. Раствор Fe(II) катализатора готовили в соответствии с рекомендациями [Masura et al., 2015]. Стакан помещали на водяную баню, нагревали до 75°С и выдерживали до окончания процесса окисления (в зависимости от количества органического вещества в обрабатываемом образце). При очень бурной реакции раствор помешивали чистой стеклянной палочкой и добавляли небольшое количество дистиллированной воды из спринцовки, чтобы смывать взвесь со стенок стакана. Дополнительная порция Н₂O₂ добавлялась в химический стакан, если в нём оставалось нерастворённое органическое вещество. После того как всё органическое вещество растворилось, стакан снимали с водяной бани, накрывали алюминиевой фольгой и оставляли на 15 часов. После этого оставшиеся твёрдые вещества фильтровали через полиамидную сетку (174 мкм), ополаскивали дистиллированной водой для удаления реагентов.


Рис. 12.2.2. Модифицированный метод NOAA извлечения МП из донных отложений Рисунок адаптирован из [Zobkov, Esiukova, 2017а] с разрешения Elsevier, Copyright © 2016

Расщепление кальцитовой фракции. Было установлено, что кислотность раствора ZnCl₂ недостаточна для «переваривания» раковин ракушек и их фрагментов, которых обнаружили в большом количестве в образцах донных отложений. Чтобы полностью их расщепить, был предложен новый этап окисления. Он состоял в добавлении 25 мл 4.5% раствора HCl в химический стакан сразу после стадии жидкого окисления органического материала.

Плотность разделение. На этом этапе частицы МП отделяли от минерализованного органического вещества и микрочастиц природных минералов с использованием плотностного сепаратора. Он был изготовлен из стеклянной воронки (диаметр 150 мм, высота 230 мм) с плотно надетым отрезком латексной трубки (до 20 см) на нижней части стебля воронки и зажима (для контроля потока жидкости из воронки) [Masura et al., 2015]. Этап разделения соответствовал процедурам раздела 3.8 метода NOAA [Masura et al., 2015]. Раствор ZnCl₂ применялся точно такой же, как на первом этапе экстракции МП. Вкратце: трубка снизу перекрывалась зажимом, наливался раствор ZnCl₂ (100–150 мл – для смачивания внутренней поверхности разделителя и заполнения стебля воронки), раствором ZnCl₂ из спринцовки с фильтра смывались твёрдые частицы в подготовленный сепаратор, и сразу этот же фильтр помещался на стеклянную воронку и закрывался фольгой во избежание внешнего загрязнения. Из спринцовки раствором ZnCl_2 обмывалась внутренняя поверхность воронки, для того чтобы смыть прилипшие к её стенкам частицы и дополнительно перемешать жидкость со взвесью в разделителе, который накрывался листом фольги во избежание внешнего загрязнения. После отстаивания в течение 1 ч осадок из нижней половины раствора разделителя сливался на чистый контрольный фильтр (174 мкм) (во избежание потери образца при неожиданной технической неисправности зажима). Слитые твёрдые вещества из нижней части разделителя не анализировались. Плавающие твёрдые частицы сливались на подготовленный фильтр, помещённый в воронку. Чтобы смыть прилипшие к стенкам сепаратора всплывшие частицы, стенки сепаратора дважды промывали 0.5 л дистиллированной воды. Сетка фильтра, содержащая всплывшие твёрдые частицы, была аккуратно свёрнута, скреплена и помещена в чистую чашку Петри. Фильтр высушивали при комнатной температуре в течение 24 часов.

Выявление микропластика

Выявление частиц МП проводилось под стереомикроскопом (Micromed MC2 Zoom Digital) с увеличением от 10× до 40× непосредственно на поверхности фильтра в соответствии с рекомендациями по определению МП [Norén, 2007].

По форме извлечённые частицы МП разделены на три группы: фрагменты, плёнки и волокна. Фрагменты – кусочки от объёмного пластика, все размеры которых сопоставимы в трёх измерениях. Плёнки представляли собой куски полиэтиленовых пакетов и других подобных объектов, толщина которых была значительно меньше, чем в двух других измерениях. Волокна идентифицированы как тонкие удлинённые частицы с одним измерением, значительно превышающим два других.

Гранулометрический анализ частиц осадка проводили с использованием каскада из 6 сит с размерами ячеек 2.5; 2.0; 1.5; 1.0; 0.5; 0.175 мм с последующим взвешиванием каждой фракции осадка. Основные гранулометрические характеристики (средний размер, сортировка) гранулометрических распределений рассчитаны с применением логарифмического метода моментов с помощью программы GRADISTAT [Blott, Руе, 2001].

Проведена валидация модифицированного метода путём определения эффективности экстракции, и результаты, полученные с использованием модифицированного метода, сопоставлены с результатами оригинального метода.

Метод валидации и оценка внешнего загрязнения

Для оценки степени извлечения по предлагаемому способу применялись искусственные эталонные частицы (artificial reference particles – ARPs), которые были добавлены в качестве контроля к определённой массе природного осадка перед первым этапом экстракции. ARPs изготавливали из листа флуоресцентного материала (источник – 1.5-литровая бутылка из РЕТ) толщиной 0.46±0.02 мм (p = 0.05; n = 40). Форма ARPs была квадратно-прямоугольной, со стороной 0.90±0.39 мм (p = 0.05; n = 40). Флуоресцентная природа частиц и их явно искусственная форма не позволяли их спутать с частицами МП из природных осадков. Это также позволило найти возможные пути потери аналитического материала при анализе при применении УФ-лампы для освещения осадков и используемого оборудования, поскольку флуоресцентные частицы даже малого размера чётко отличимы невооружённым глазом от любого другого материала под УФ-излучением. Таким образом, была применена ультрафиолетовая лампа Philips TL 8W/08 BLB FAM для установления пути возможной потери частиц на поверхностях стеклянного стакана и другой лабораторной посуды.

Хотя для этого исследования в лаборатории не было бокса (ламинарного шкафа), но вся одежда, используемая в лаборатории, была из натуральных материалов (преимущественно из хлопчатобумажных), а оборудование для анализа, где это только было возможно, было стеклянным или металлическим (нержавеющая сталь).

Чтобы оценить потенциальные уровни и источники загрязнения, применялись два подхода: (1) пустые прогоны и (2) оценка загрязнения воздуха в лаборатории. Во время пустого прогона анализ выполнялся в соответствии с вышеизложенными процедурами, но только с раствором для флотирования (ZnCl₂), воды для промывания, фильтров, т.е. без добавления образцов осадков. Фильтры после пустых прогонов также анализировали под стереомикроскопом для оценки возможного внешнего загрязнения.

Воздух в лаборатории – один из наиболее вероятных источников загрязнения образцов. Чтобы оценить уровень его загрязнения, применялась методика, предложенная Штольте [Stolte, 2015]. Методика заключалась в «прокачке» лабораторного воздуха через чистые бумажные фильтры с помощью системы вакуумной фильтрации в течение 2 часов и их последующего анализа под стереомикроскопом. Для этих целей использовался вакуумный мембранный насос HBM-0.33II (производительность 20 л/мин, мощность 160 Вт). Прибор вакуумного фильтрования ПВФ-35/3 НБ (закрытая фильтрационная система) обеспечивал фильтрование воздуха одновременно через три воронки (т.е. через три независимых фильтра).

Анализ данных

Чтобы понять закономерности пространственных вариаций МП, проведен корреляционный анализ. Была получена связь между концентрациями типов МП (шт./ кг сух. веса) и гранулометрическими характеристиками осадка (средний размер, сортировка).

Для оценки степени извлечения микропластика (эффективности экстракции) и доли осевших волокон в растворе для флотирования были рассчитаны доверительные интервалы. Долю осевших волокон рассчитывали как отношение количества частиц, утонувших в растворе для флотирования, к общему количеству волокон, извлечённых из образца. Затем доверительный интервал был рассчитан для разных образцов. Трудно сравнить результаты разных исследований, поскольку сообщались результаты с разными единицами измерения концентрации МП. Для преобразования данных [Talvitie et al., 2015] в *единицы сухого веса* использовалось среднее соотношение (влажный осадок / сухой осадок) 1.25 [Claessens et al., 2011]. Данные [Strand et al., 2013], представленные в штуках на 10 г сухого веса, были преобразованы в шт./кг сух. веса, и были рассчитаны средние значения для аналогичных мест. Первое значение было получено для районов Арконского бассейна, а второе – для Датских проливов и заливов. Стандартное отклонение от средних значений дано там, где не было указанных доверительных интервалов.

Результаты и обсуждение Модификация в методиках NOAA

Хотя лабораторные методы NOAA тщательно проработаны, некоторые процедуры обработки признаны не совсем приемлемыми при анализе образцов, отобранных в экспедициях в ЮВБ [Zobkov, Esiukova, 2017а]. Также обнаружены некоторые неопределённости и методологические ошибки, касающиеся анализа МП в пляжевых и донных отложениях.

Обнаружено, что волокна – наиболее распространённая разновидность МП [MONAS, 2014]. Но из-за многократного просеивания через сита с размером ячейки 0.3 мм большинство волокон и частиц размером менее 0.3 мм в методике NOAA терялись во время процедур анализа (см. разд. 3.3; 3.5 и 3.8 методов NOAA [Masura et al., 2015]). Вместо сит с размером ячеек 0.3 мм авторы [Zobkov, Esiukova, 2017а] применяли фильтры с размером ячеек 0.174 мм. Такой размер сетки был выбран по двум причинам: этого вполне достаточно, чтобы предотвратить потерю большинства волокон и обеспечить достаточно высокую скорость фильтрации под действием силы тяжести. Хотя частицы с размерами, меньшими размера ячеек, всё ещё теряются, они в любом случае дают низкую достоверность обнаружения при визуальном анализе на стереомикроскопе [Song et al., 2015]. Таким образом, Зобков и Есюкова считали потерю частиц менее 0.2 мм незначительной для исследования в размерном диапазоне 0.5–5 мм. Тест показал, что при использовании каскада из двух фильтровальных сеток 0.174 мм второй сетчатый фильтр в большинстве случаев оставался бы пустым (за исключением очень маленьких волокон).

Еще одно ограничение стандартных методов NOAA обнаружено на этапах процедуры флотации. Некоторые пластиковые частицы не прошли первую стадию сепарации (разд. 2.3 методов NOAA [Masura et al., 2015]) из-за адсорбции песка или биологического обрастания. Согласно методу NOAA рекомендуется собирать МП с помощью пинцета с контролем невооружённым глазом, но поскольку большинство частиц МП имеют размеры менее 1 мм [Duis, Coors, 2016; Hidalgo-Ruz et al., 2012; Song et al., 2015], они были едва различимы на поверхности образца. Так, например, найти волокна было почти невозможно. Следовательно, обнаружение невооружённым глазом внесло неоднозначность в процесс анализа. В обсуждаемом исследовании [Zobkov, Esiukova, 2017а] эта проблема решена путём включения отдельной процедуры анализа раствора, оставшегося в химическом стакане над осадком. Подобная методика применялась в исследовании [Stolte, 2015].

Аналогичная ситуация наблюдалась со вторым этапом сепарации. Согласно методам NOAA рекомендуется использовать раствор NaCl с удельной плотностью 1.15 г/мл вместо раствора метавольфрамата лития с удельной плотностью 1.6 г/мл [Hidalgo-Ruz et al., 2012], который применялся на первом этапе разделения (см. разд. 1.5; 1.6; 2.5; 2.6; 3.7 и 3.8 методов NOAA [Masura et al., 2015]). В результате осаждённые твёрдые вещества пришлось снова смотреть невооружённым глазом, поскольку частицы, которые были успешно отделены на первом этапе флотирования, утонули. Авторы [Zobkov, Esiukova, 2017а] решили эту проблему при использовании той же жидкости для флотации, что и на первом этапе разделения (ZnCl₂).

Другая проблема была обнаружена при проведении процедуры ополаскивания стакана, когда из него удалялись твёрдые вещества (см. разд. 1.6; 2.3; 2.6; 3.5 и 3.8 методов NOAA [Masura et al., 2015]). Метод рекомендует применять дистиллированную воду для ополаскивания частиц со стенок стакана, но это уменьшало плотность жид-кости для сепарации и приводило к погружению частиц, которые уже были на плаву. Авторы заменили дистиллированную воду той же жидкостью для плотностного разделения (ZnCl₂) и использовали её для ополаскивания стенок стакана.

Лабораторные методы NOAA требуют взвешивания донных и пляжевых образцов массой 400 г, а также экстракта МП с точностью до 0.1 мг (см. разд. 2.2 и 3.2 методов NOAA [Masura et al., 2015]). Эта точность требуется для определения сухого веса только в некоторых случаях и общего веса всех твёрдых веществ (МП + органическое вещество). Но взвешивание с такой точностью образцов отложений в этом случае было чрезмерным и требовало специальных аналитических весов с верхним пределом 500 г или более, а они очень дорогие. Кроме того, определение общего веса твёрдых частиц не было необходимым и могло бы потребоваться только в некоторых конкретных исследованиях. Зобков и Есюкова предположили, что использования лабораторных весов с точностью 0.1–0.01 г вполне достаточно для взвешивания осадков, к тому же это ускорило процедуру анализа. В данном случае точность 0.1 г, полученная для массы 100 г во время взвешивания осадка, будет эквивалентна точности 0.1 мг, полученной для массы 100 мг во время взвешивания МП, а соответствующее значение ошибки, найденное в ходе расчётов концентрации, будет иметь тот же порядок величины. Результаты взвешивания МП в статье [Zobkov, Esiukova, 2017а] не приводятся: частицы небольшие, их сложно переносить во флакон для взвешивания. Однако в дальнейших исследованиях, при необходимости, такие измерения можно провести.

Так как размер ячеек во время экстракции уменьшили до 174 мкм, оказалось невозможным сравнить полученные результаты с результатами для проб воды, собранных с помощью нейстонной сети с наиболее широко распространённым размером ячеек (300–335 мкм). Чтобы сделать это сравнение возможным, для сбора образцов воды можно использовать сетки с меньшим размером ячейки (175–200 мкм). Небольшие размеры ячеек (100 мкм) были также рекомендованы для оценки концентрации зоопланктона в Балтийском море [HELCOM, 2008]. Другой способ – это применить фильтр с ячейкой 300–335 мкм, размещённый над фильтром с ячейкой 174 мкм во время последнего этапа фильтрации, и отдельно анализировать фильтры под стереомикроскопом. Применение этого подхода в исследовании [Zobkov, Esiukova, 2017а] показало, что большинство фрагментов и плёнок оставалось на первом фильтре 333 мкм, но в случае волокон – примерно половина из них выявлена на фильтре 174 мкм.

В ходе анализа образцов обнаружено, что раковины ракушек в большом количестве появляются в морских образцах и затрудняют определение МП с помощью микроскопа. Добавление дополнительной стадии *расщепления кальцитовой фракции* позволило полностью удалить раковины ракушек и ускорить анализ МП. Этот шаг был задействован уже позже и не применялся во время изучения образцов, представленных в статье [Zobkov, Esiukova, 2017а].

Для оценки эффективности экстракции в пробу осадка (перед началом процедуры извлечения МП) добавлялось 20 штук искусственных эталонных частиц (ARPs). Эффективность экстракции оценивалась отдельно как для одной всплывшей фракции, так и для всего материала – из верхнего (всплывшего) и из надосадочного слоя. Пять образцов с различным гранулометрическим составом (ГЗ-3м, ГЗ-5м, ГЗ-10м, ГЗ-20м и ГЗ-30м) проанализированы с помощью этого внутреннего стандарта. Средняя эффективность экстракции только для всплывшего материала составляла 53±16% (минимум 30%, максимум 80%, *p* = 0.05, *n* = 5), но для всего материала (всплывший и из надосадочного слоя) значение достигло $92\pm7\%$ (минимум 80%, максимум 100%; p = 0.05, n = 5). На стенках стакана, посуде ARPs не обнаружено, и все они, вероятно, были погребены в осадке. Минимальная эффективность экстракции (80%) из объединённых материалов (из верхнего и надосадочного слоя) оказалась в образце ГЗ-20м с наибольшим средним размером зерна. Последовательная экстракция (до 3 раз) позволила извлечь все потерянные ARPs. Для тестируемых образцов ГЗ-3м, ГЗ-5м, ГЗ-10м, ГЗ-20м и ГЗ-30м концентрации МП скорректированы с учётом индивидуальных значений эффективности экстракции для всех типов МП. Для образцов ГЗ-15м, ГЗ-25м результаты скорректированы с применением среднего значения эффективности экстракции.

Также проведено тестирование на внешнее загрязнение образца. Для этого выполнено шесть отдельных холостых (пустых) прогонов без осадка. В двух из них обнаружены загрязнения волокнами: 1–2 волокна длиной 0.28–1.10 мм. Среднее загрязнение образца волокнами составляло около 0.5 шт./образец или 1.4 шт./кг сух. веса. Для всех образцов концентрацию волокон корректировали в соответствии с этим значением.

Тест на загрязнение воздуха в лаборатории осуществлён дважды (два раза по 3 фильтра по 2 часа). Установлено, что два из шести фильтров содержат загрязнения, причем выявлено от 2 до 4 частиц природного происхождения длиной от 0.18 до 0.33 мм. Зная производительность насоса и время работы, была рассчитана концентрация пыли в воздухе: ~1.25 шт./м³. Принимая во внимание, что время экспозиции образца в лаборатории под воздействием лабораторного воздуха незначительно, это внешнее загрязнение не учитывалось.

В лабораторных методах NOAA [Masura et al., 2015] проверялась степень экстракции МП путём добавления пеллет из РЕ к естественным осадкам, где степень извлечения составила 81%. Пеллеты из РЕ имеют меньшую удельную плотность около 0.95 г/см³ по сравнению с плотностью PET 1.40 г/см³ [Chubarenko et al., 2016] и значительно больший размер, чем применяемые ARPs в работе [Zobkov, Esiukova, 2017а]. Тесты Зобкова и Есюковой показали, что сливание на фильтр не только всплывшего на поверхность раствора материала при флотировании, но и многократное повторение слива материала из надосадочного слоя раствора существенно увеличивает степень экстракции без необходимости проверки осадка невооружённым глазом. Использование раствора ZnCl₂ (55%; удельная плотность раствора 1.6 г/мл) на всех этапах сепарации позволило извлекать пластики более высокой плотности со степенью извлечения, превышающей 90%. Таким образом, модификация метода NOAA ускоряет процесс анализа без потери качества.

В ходе анализа образцов большинство пластиковых частиц выявлено во всплывшей части фильтрата, но значительная часть МП обнаружена и в надосадочном слое. Соотношение затонувших и плавающих частиц зависело от их типа. До 20% от общего содержания фрагментов в образце тонули. Количество затонувших волокон оказалось значительно выше ($34\pm23\%$ от общего содержания волокон в образце; p = 0.05; n = 7), и почти все плёнки (75-100% от общего содержания в образце) не всплыли в разделяющем растворе. В образце ГВ-15м невозможно было извлечь МП из надосадочного слоя раствора из-за очень высокого содержания раковин моллюсков (ракушки). Это может быть связано с этой конкретной проблемой, что именно данный образец имеет самую низкую общую концентрацию МП.

Во всех образцах донных отложений были обнаружены частицы МП (рис. 12.2.3). Средняя общая концентрация МП составляла 34 ± 10 шт./кг сух. веса (p = 0.05, n = 7) [Zobkov, Esiukova, 2017а]. Содержание фрагментов, плёнок и волокон значительно различалось на разных станциях. Первичные частицы МП (пеллеты, микросферы) не выявлены.

Фрагменты МП были найдены только вблизи береговой линии (рис. 12.2.3), тогда как плёнки в основном встречались вдали от берега. Распределение волокон оказалось разным: максимальная концентрация наблюдалась у берега с тенденцией к уменьшению при удалении от него (но скачкообразно). Вероятно, что это может быть объяснено различными физическими свойствами данных типов МП и разными скоростями придонных течений в этих прибрежных зонах. Поскольку характеристики размера зёрен осадка являются результатом функции течений [McLaren, Bowles, 1985], эти характеристики можно использовать для объяснения полученных пространственных закономерностей МП. Чтобы сделать это, в работе были определены взаимосвязи между гранулометрическими характеристиками осадка (рис. 12.2.4) и концентрациями частиц МП (табл. 12.2.1).

Хотя не наблюдалось чёткой корреляции концентраций МП со средним размером зёрен песка ($R^2 = 0.20$, n = 7), была определённая связь с характеристиками его сортировки: концентрации частиц МП (фрагменты + плёнки) увеличивались с сортировкой осадка (уменьшались с $\sigma_{\phi} R^2 = 0.64$, n = 7). Сортировка обычно определяется значением стандартного отклонения (σ_{ϕ}) по Φ -шкале [Blott, Pye, 2001]. Чем выше σ_{ϕ} , тем ниже сортировка, и наоборот. Хорошо отсортированные пески концентрируются в областях с высокой энергией течений, в то время как плохо отсортированные



Рис. 12.2.3. Вариации концентрации МП в донных отложениях в зависимости от глубины залегания

Рисунок адаптирован из [Zobkov, Esiukova, 2017а] с разрешения Elsevier, Copyright © 2016



Рис. 12.2.4. Гранулометрический состав образцов на каждой станции (в процентном отношении)

Рисунок адаптирован из [Zobkov, Esiukova, 2017а] с разрешения Elsevier, Copyright © 2016

Таблица 12.2.1

Гранулометрические характеристики осадка и концентрации МП (всех типов) в донных отложениях в зависимости от глубины залегания*

								Концентрация МП, шт./кг сух. веса			
Образец	Глуби- на, м	<i>d</i> , мм	\overline{d}_{Φ}	σ_{Φ}	Sk_{Φ}	K_{Φ}	V _Φ , %	Фраг менты	Плён ки	Во- лок- на	Всего
ГЗ-3м	3	0.23	2.12	0.76	0.36	0.02	36	3.3	0.0	45.1	48.4
ГЗ-5м	5	0.15	2.69	0.83	-1.32	1.71	31	19.0	0.0	21.4	40.4
ГЗ-10м	10	0.43	1.23	0.73	0.08	-0.23	59	3.3	0.0	31.5	34.7
ГЗ-15м	15	0.28	1.86	0.93	0.08	-0.53	50	0.0	0.0	12.0	12.0
ГЗ-20м	20	1.20	-0.26	0.93	1.38	0.97	-36	0.0	0.0	29.9	29.9
ГЗ-25м	25	0.21	2.26	0.77	0.19	-0.32	34	0.0	21.8	4.0	25.8
ГЗ-30м	30	0.28	1.82	0.38	2.27	12.43	21	0.0	32.9	14.0	46.9

Примечание. \overline{d} – средний размер зерна; \overline{d}_{ϕ} = $-\log_2 \overline{d}$; Φ – значения по Φ -шкале; σ_{ϕ} – стандартное отклонение (обратная сортировка); Sk_{ϕ} – асимметрия; K_{$\phi}$ – эксцесс; V_{ϕ} – коэффициент вариации.</sub>

* Таблица адаптирована из [Zobkov, Esiukova, 2017а] с разрешения Elsevier, Copyright © 2016

отложения связаны с областями с изменчивыми, нестабильными гидродинамическими условиями [Schwartz, 2005; Rasul et al., 2015]. Можно предположить, что частицы МП с определёнными гидродинамическими характеристиками, подобно песчинкам определённого размера зерна, могут оседать в областях с хорошо отсортированными песками. Между тем в районах с плохо отсортированными песками скорость потока часто изменяется, а частицы МП с большой вероятностью повторно взмучиваются.

В районе проведения исследований гранулометрические характеристики осадка позволили выявить две локальные зоны осадконакопления. Первая зона находилась на глубине 5 м, где откладывались мелкие, очень хорошо отсортированные пески с отрицательной асимметрией (табл. 12.2.1). Именно в этом месте наблюдалась наибольшая концентрация фрагментов. Вторая зона была расположена на глубине 25 м, где пески стали более мелкими, лучше отсортированными, а асимметрия ближе к отрицательным значениям, чем для отложений выше по склону (глубина 20 м). Затопленные древние береговые уступы [Дорохов, Дорохова, 2014] вблизи района исследований также подтверждают идею о зоне осадконакопления, находящейся глубже 20-метровой изобаты. В этих зонах отмечались наибольшие концентрации плёнок. Между тем важно подчеркнуть, что большинство плёнок в образцах не прошли процедуру флотации и погружались в высокоплотный раствор хлорида цинка в результате биообрастания и/или прилипания или попадания песчинок в изломы и сгибы плёнок.

Ранее установлено, что форма частиц МП существенно влияет на скорость их оседания [Khatmullina, Isachenko, 2017] и поведение в морской среде [Chubarenko et al., 2016]. Если в этом районе морские отложения на дне быстро перемещаются и изменяются по составу [Babakov, 2010], то кажется, что и концентрации МП также изменяются в зависимости от движения наносов. Анализ показал, что придонные течения со скоростями более 10 см/с на малых глубинах (5–8 м) наблюдались чаще (15.5–29.0% случаев), чем на больших глубинах (11–15 м, 8.0–9.6% случаев) [Babakov, 2010]. Учитывая это, было выдвинуто предположение [Zobkov, Esiukova, 2017а], что скорости течений, необходимые для транспортировки фрагментов, выше, чем для плёнок. Хотя величина напряжения сдвига была ранее определена для почти сферических необработанных гранул [Ballent et al., 2013], сходных с формой естественных осадков, физические механизмы транспортировки плёнок и волокон до сих пор неизвестны. Следовательно, довольно сложно получить количественное описание наблюдаемого явления.

Выводы

Итак, основные выводы, полученные в работе [Zobkov, Esiukova, 2017а], таковы. Частицы МП обнаружены во всех анализируемых пробах донных отложений Юго-Восточной Балтики (Гданьский залив) со средней концентрацией 34 ± 10 шт./кг сух. веса (p = 0.05, n = 7). Выявлено, что волокна – самая распространённая форма МП. Из-за различий в методологических подходах отбора и обработки проб в исследованиях МП в Балтийском море было невозможно провести сравнительный анализ результатов для различных районов Балтики. Но полученные результаты оказались сопоставимы с данными исследований для Северного моря, благодаря одной и той же аналитической базе.

Анализ показал, что наблюдаются некоторые пространственные тренды в распределении концентраций МП. Установлено, что и фрагменты, и плёнки погружаются на дно в локальных зонах осаждения, но если фрагменты были найдены у побережья на глубине около 5 м, то плёнки – вдали от берега на глубине 25–35 м. Концентрация волокон медленно снижалась по направлению от побережья к глубокой воде. Скорость течений, необходимая для перемещения фрагментов, вероятно, должна быть относительно выше, чем для плёнок.

Модификации методов NOAA позволяют в достаточной степени увеличить количество извлечённых частиц МП, что обусловлено многократным повторным сливом надосадочного слоя раствора и дальнейшим его анализом вместе с всплывшим аналитом с поверхности раствора. Применение раствора ZnCl₂ (55%; удельная плотность раствора 1.6 г/мл) на всех этапах сепарации даёт возможность экстрагировать пластики с более высокой плотностью со степенью извлечения более 90%. Важно убедиться, что аналит не был потерян в процессе экстракции или не произошло загрязнения во время процесса анализа. По этой причине всегда должны проводиться процедуры контроля качества в рабочем процессе в лаборатории [Westgard, Barry, 1986]. Для этой цели предложено использовать флуоресцентные ARPs (искусственные эталонные частицы) в качестве внутреннего стандарта во всех образцах во время экстракции и анализа. Рекомендуется время от времени проводить холостые (пустые) прогоны, чтобы учесть степень загрязнения пробы. Предложенные модификации испытаны и рекомендованы к лабораторному применению. В будущем предлагается выделять

пластиковые плёнки в отдельную категорию во время микроскопического анализа из-за их специфических физических характеристик и поведения при биологическом обрастании.

Требуется дальнейший сбор данных для выявления тенденций миграции и накопления МП в прибрежных зонах и глубоководных районах. Хотя поведение плёнок МП и волокон в морской среде до сих пор неизвестно, необходимо продолжить лабораторные эксперименты для определения количественных характеристик для процессов осаждения и суспендирования частиц МП разной формы. Крайне важно разработать и внедрить согласованные аналитические методы, которые могут обеспечить основу для сравнения количественных данных между различными исследованиями.

§ 12.3. Эффективность извлечения микропластика из донных отложений Балтийского моря с помощью мюнхенского сепаратора

В данном параграфе пойдет речь об исследованиях, проведённых в лаборатории физики моря АО ИО РАН с использованием мюнхенского сепаратора для извлечения частиц пластика из осадков (MPSS) и результатах, опубликованных в работе [Zobkov, Esiukova, 2017b].

Мюнхенский сепаратор для извлечения пластиковых частиц из осадков (Munich Plastic Sediment Separator, MPSS), предложенный Имхоф с соавторами [Imhof et al., 2012], показал его высокую эффективность по экстракции МП из природных образцов донных отложений. Аналогичный MPSS был изготовлен в Атлантическом отделении Института океанологии им. П.П. Ширшова (Калининград) для извлечения МП из естественных донных отложений различных типов (от крупнозернистых песков с галькой до пелитов), собранных в Балтийском море. Испытания, которые были выполнены, включали сепарацию донных осадков с добавлением искусственных эталонных частиц (ARPs) двумя методами (для проведения сравнительного анализа): (1) метод NOAA [Masura et al., 2015] (модифицированный [Zobkov, Esiukova, 2017а] и (2) мюнхенский сепаратор (MPSS).

В то время как эффективность экстракции ARPs из природных отложений методом MPSS была действительно высокой (97.1 \pm 2.6%; *p* = 0.05; *n* = 14; CI (Confidence Interval), *t*-распределение), эффективность извлечения морских МП была значительно ниже (13–39%), чем получено с помощью модифицированного метода NOAA [Zobkov, Esiukova, 2017а]. Выяснилось, что часть «потерянных» МП оказалась в отвалах сепаратора и фракции надосадочного раствора сепаратора, что указывает на то, что частицы МП не были эффективно «очищены» от некоторых фракций осадка, а возможно, из-за присутствия повышенного уровня органических веществ или углеводородов (например, мазут, нефть, парафин) в осадочном материале. Сделан вывод о том, что применение MPSS для количественного анализа МП требует дальнейшего тестирования и разработки стандартизированных процедур экстракции.

Лабораторные процедуры обработки проб и анализа МП

Прибор MPSS

Рассматриваемая версия MPSS [Zobkov, Esiukova, 2017b] воспроизводит исходную конфигурацию [Imhof et al., 2012] и состоит из одних и тех же основных частей: резервуар с ротором для перемешивания отложений, напорная коническая труба для флотирования пластиковых частиц и разделительная камера для сбора МП (рис. 12.3.1 и рис. 12.3.1BK).

Разделительная камера включает в себя камеру-контейнер для всплывших образцов, шаровой клапан и держатель для фильтра (для фильтрования надосадочной жидкости). Так же как и в оригинальном MPSS [Imhof et al., 2012], камера для проб спроектирована таким образом, чтобы отгораживать концентрированный всплывший материал с пластиковыми частицами. Предназначение шарового клапана – в отсечении самой камеры со всплывшим концентрированным материалом из образца от напорной трубы-отстойника, а также для предотвращения утечки концентрата во время работы с камерой-контейнером. Размеры всех основных частей изготовленного прибора близки к размерам оригинального MPSS [Imhof et al., 2012]. Все детали, кроме камеры-контейнера для сбора образцов, выполнены из нержавеющей стали. Пробоотборная камера-контейнер изготовлена из прозрачного оргстекла для возможности контроля уровня раствора для сепарации и процесса флотации частиц.

Реализовано несколько конструктивных изменений в конфигурации MPSS, которые упрощают работу с разделителем:

- резервуар для осадков съёмный;
- для технического обслуживания применяется сливной клапан вместо нижнего клапана;
- редуктор и электромотор мощностью 720 Вт, оснащённый регулятором скорости вращения, используется для работы ротора.

Съёмный резервуар позволяет после процедуры флотирования удалять вручную осадочный материал, что облегчает очистку прибора. Поскольку резервуар для осадков съёмный, нет необходимости в нижнем клапане, предназначенном для полного слива раствора для флотирования вместе с осадками, как в исходной конфигурации. Поэтому сливной клапан был установлен в стенке резервуара для сцеживания раствора для флотации без самого осадка. Применение электромотора с редуктором и регулятором скорости вращения позволяет регулировать скорость вращения от 14 об./мин [Imhof et al., 2012] до 120 об./мин. Установка достаточно мощная, чтобы начать процесс перемешивания в MPSS, предварительно загруженного осадками и раствором для флотирования, а также осевших осадков.

Периферийное оборудование. В [Imhof et al., 2012] лишь поверхностно упоминались материалы и методы, необходимые для наполнения MPSS, приготовления и хранения раствора для флотации. Для изготовленной установки [Zobkov, Esiukova, 2017b]



Рис. 12.3.1. MPSS: *а* – общий вид; *б* – схема; *в* – вид разделительной камеры в составе MPSS и *г* – отсоединённая камера-контейнер при вакуумном фильтровании всплывшего материала

требовалось для заполнения около 40 л раствора для процесса сепарации. Раствор хранили в полиэтиленовом баке ёмкостью 55 л. Для закачки раствора из бака в MPSS применялся электрический насос роторного типа с бронзовой крыльчаткой и чугунным корпусом (мощность 160 Вт, максимальное давление 2.8 бар, максимальная производительность 30 л/мин). Для соединения использовались армированные трубки из поливинилхлорида с внутренним диаметром 15 мм. Насос был оснащён специальным регулятором скорости вращения для контроля заполнения камеры для флотирования. Аккуратное заполнение выполнялось в верхней части камеры-контейнера для образцов (при снятом держателе фильтра). В отсутствие регулятора скорости гравитационное заполнение было дополнительно протестировано. Для этого применялся аспиратор с латексной трубкой и зажимом. Таким образом, камера-контейнер может быть заполнена через выпускной клапан.

Раствор из MPSS сливался в бак «самотёком» (под действием гравитации). На входное отверстие бака была установлена фильтровальная сетка (174 мкм) для фильтрации использованного раствора после сепарации. Это позволяло оценить качество процесса экстракции и предотвратить вытекание (попадание) взмученного осадка и МП в бак для хранения раствора.

Для определения МП применялся метод микроскопии в соответствии с рекомендациями [Norén, 2007]. Стандартная сетка из полиамида с размером ячейки 174 мкм использовалась вместо кварцевых фильтров (из кварцевых волокон), применённых в оригинальном методе [Imhof et al., 2012]. Использование таких сеток широко распространено для микроскопического анализа [Masura et al., 2015; Stolte et al., 2015; Zobkov, Esiukova, 2017а]. В камере-контейнере MPSS [Zobkov, Esiukova, 2017b] устанавливались две фильтровальные сетки диаметром 47 мм, которые располагались одна над другой, а между ними – спираль из нержавеющей стали. Эту конструкцию разработали для уменьшения потерь тонких волокон, которые составляют большую часть МП в донных отложениях [Woodall et al., 2014].

Раствор для флотации МП. Соль ZnCl₂, используемая Имхоф с соавторами [Imhof et al., 2012], хорошо растворима и очень токсична для водной среды, но в этом случае нет другой дешёвой и эффективной альтернативы. Между тем чистый раствор ZnCl₂, который применялся в начале работы с установкой [Zobkov, Esiukova, 2017b], очевидно, разъедал стенки резервуара для осадка, возможно, из-за низкого качества используемой нержавеющей стали и разрушал некоторые детали оборудования из пластиковых материалов. Поэтому для уменьшения токсичного и кислотного воздействия раствора для сепарации, вместо чистого раствора ZnCl, мы использовали жидкость, представляющую собой смесь 50/50% растворов ZnCl₂ и CaCl₂. Полученная удельная плотность жидкости составила 1.48±0.05 г/мл, что позволяло отделить большую часть пластиков [Chubarenko et al., 2016] даже с биообрастанием. Эксперименты показали, что этот раствор стабилен: кристаллизация не проявлялась в течение 6 месяцев при нормальных лабораторных условиях при температуре около 20°С. Кристаллизация этой жидкости не наблюдалась даже в холодильнике при температуре 4°С. Для нейтрализации отходов, остающихся после процесса сепарации и удалённых из установки, использовался гидрокарбонат натрия NaHCO₃.

Искусственные эталонные частицы (ARPs). Для оценки эффективности экстракции авторы применяли искусственные эталонные частицы (ARPs), которые добавлялись к определённому объёму (или массе) донного осадка перед этапом экстракции [Zobkov, Esiukova, 2017а] (подробности см. в § 12.2). Использовалась ультрафиолетовая лампа Philips TL 8W/08 BLB FAM (с резким спектральным пиком на 365 нм) для установления пути возможной потери частиц на поверхностях фильтров, деталях MPSS и лабораторной посуде. Эффективность извлечения ARPs оценивали путём их подсчёта – как отношение количества ARPs, извлечённых во время анализа МП под микроскопом, к количеству ARPs, добавленных в образец перед процедурой экстракции. Эффективность экстракции МП определялась как отношение концентрации успешно извлечённых частиц МП (шт./кг сух. веса) (аналит из камеры-контейнера) к общей концентрации МП в образце в тех же единицах. Общая концентрация МП в образце рассчитывалась как сумма частиц МП, успешно извлечённых с помощью MPSS, и частиц МП, обнаруженных в объёме раствора для флотации и во фракции отвала.

Основные этапы обработки

Эффективность экстракции с помощью MPSS проверялась тремя отдельными способами. Во-первых, определение эффективности извлечения ARPs, которые были добавлены в образец перед экстракцией. Во-вторых, анализ остаточного содержания МП в пробе осадка (отвала) и в растворе для флотации. В-третьих, сравнение количества МП, извлечённых с помощью MPSS, с данными, полученными с помощью модифицированного метода NOAA (метод соответствия), проведённого на тех же образцах. Модифицированный метод NOAA, который разработан Зобковым и Есюковой [Zobkov, Esiukova, 2017а], показал степень извлечения 92±7% (сравнимую с показателями MPSS 95.5±1.8% [Imhof et al., 2012]) и включает основные этапы: плотностная сепарация, жидкое окисление, удаление фракции кальцита, флотирование в разделителе, фильтрация (см. далее *Memoduka проведения анализа* в § 12.3). Так как цель этого исследования – не сравнение двух методов, а характеристика извлечения MPSS, то применялись последовательные этапы экстракции, как и в методе соответствия для максимального извлечения МП, согласно [Browne et al., 2011; Claessens et al., 2011].

Для оценки эффективности извлечения MPSS собрано, подготовлено и проанализировано 14 образцов донных осадков. Исследуемые образцы были единообразно подвергнуты сепарации с помощью MPSS, в то время как тестовый образец обрабатывался в разных режимах перемешивания и отстаивания.

Образцы донных осадков. Образцы донных осадков собраны на 14 станциях в Балтийском море (табл. 12.3.1). Отобранные донные отложения имели различный гранулометрический состав – от пелитовой фракции до крупнозернистого песка. Изучаемые образцы собраны в различных экспедициях в Балтийском море и отобраны с помощью разных методов отбора: ручной драги, дночерпателей Ван Вина или Океан-50.

Таблица 12.3.1

№ об- разца	Место	Глу- бина, м	Средний размер зерна, мм	Органиче- ский угле- род (ОУ), %	Классифика- ция GRADISTAT [Blott, Pye, 2001]
1	Борнхольмский бассейн	74	0.004	2.6ª	Глинистые алев- риты
2	Гданьский залив, 4.8 км к CB от м.Гвардейский Самбийско- го п-ова	24	0.110	0.32	Пески тонко-, мелкозернистые
3	Гданьский залив, 2 км к ВЮВ от м.Гвардейский Самбийско- го п-ова	11.6	0.110	0.14	Пески тонко-, мелкозернистые
4	Гданьский залив, 8.8 км к СЗ от корня Куршской косы	32.6	0.130	0.45	Пески мелко-, среднезернистые
5	Южный склон Готландской впадины	72.5	0.130	0.46	Пески мелкозер- нистые
6	Гданьский залив, прибрежная зона у северной части Вис- линской косы	6	0.150	0.07	Пески мелко-, среднезернистые
7	Гданьский залив, 26.5 км к 3 Куршской косы	31	0.150	0.07	Пески мелкозер- нистые
8	Гданьский залив, 7.7 км к 3 от Балтийска Самбийского п-ова	26	0.210	< 0.56	Пески мелко-, среднезернистые
9	Гданьский залив, прибрежная зона у северной части Вис- линской косы	3.4	0.230	0.04	Пески мелко-, среднезернистые
10	Гданьский залив, прибрежная зона у северной части Вис- линской косы	16.1	0.280	0.14	Пески мелко-, среднезернистые
11	Гданьский залив, 12.6 км к ЗСЗ от Балтийска Самбийско- го п-ова	30.1	0.280	0.03	Пески мелко-, среднезернистые
12	Гданьский залив, 3.2 км к ВСВ от м.Гвардейский Самбийско- го п-ова	18	0.820	0.32	Пески крупно-, грубозернистые
13	Гданьский залив, 5.8 км к 3 от Балтийска Самбийского п-ова	20.9	1.200	$0.5 - 1.0^{6}$	Пески крупно-, грубозернистые
Test	Гданьский залив, 3.5 км к се- веру от Пионерского Самбий- ского п-ова	25.1	0.395	< 0.56	Пески средне-, крупнозернистые

Точки отбора проб и характеристики отложений*

Примечания.

^а средняя концентрация в иловых отложениях Борнхольмского бассейна [Emelyanov et al., 2010];

⁶ средняя концентрация в местах расположения пробоотборов [Emelyanov, 2002].

* По [Zobkov, Esiukova, 2017b].

Тестовый образец (20 л) отобран в Гданьском бассейне на станции, расположенной в 3.5 км к северу от порта Пионерского, и сформирован последовательным отбором (пять повторов) донных отложений с помощью дночерпателя Ван Вина (площадь захвата 0.1 м²). Все образцы хранили и транспортировали в закрытом металлическом ведре. В лаборатории тестовый образец тщательно гомогенизировали стальным смесителем и разделили на четыре порции.

Рабочий процесс MPSS. Общий рабочий процесс MPSS несколько отличался от первоначального [Imhof et al., 2012], так как в модифицированной конструкции была возможность поместить образец осадка непосредственно в резервуар для осадка перед этапом добавления раствора для флотации. Подготовка образца описана далее в *Методике проведения анализа* (см. в § 12.3).

Влажный осадок (4 л образца) последовательно взвешивали в стеклянном стакане объёмом 1 л и помещали в резервуар для осадка (см. рис. 12.3.1ВК). Коническая труба устанавливалась над резервуаром и герметично закреплялась. Раствор для сепарации заливался в MPSS через верхний фланец трубы, не достигая 5 см до края. Образец перемешивали в течение 20 мин при скорости вращения 120 об./мин, а затем в течение часа контролировалось образование пены. Если пена образовывалась, её растворяли с помощью средства для удаления пены (подробности см. далее в Заключительных замечаниях и рекомендациях в § 12.3). Камера-контейнер для сбора всплывших частиц устанавливалась на верхней части трубы и аккуратно заполнялась раствором для флотации. Следующее перемешивание проводили в течение 10 мин при скорости вращения 120 об./мин. Заполненный раствором и перемешанным осадком MPSS оставляли на ночь (примерно на 18 часов), чтобы осадок осел, а частицы МП всплыли. Перед сливом раствора из MPSS необходимо закрыть шаровой кран, чтобы изолировать камеру-контейнер для сбора всплывших частиц от трубы. Раствор сливается из MPSS путём последовательного открытия сливного клапана и выпускного клапана. После начала слива камеру-контейнер отсоединяют от трубы. Камеру-контейнер с концентрированными образцами МП необходимо перевернуть и подключить к колбе Бунзена и насосу для вакуумной фильтрации (см. рис. 12.3.1ВК). Шаровой кран должен быть открыт перед началом фильтрации, а для смывания со стенок камеры-контейнера всех всплывших в процессе сепарации частиц использовалась дистиллированная вода из спринцовки. После вакуумной фильтрации камеру-контейнер разбирают, чтобы извлечь две фильтровальные сетки для дальнейшего исследования.

Общая процедура рабочего процесса MPSS применялась для анализа исследуемых 14 образцов, но была немного усовершенствована во время обработки тестового образца для разработки оптимальных периодов времени и скорости перемешивания, времени отстаивания (технические подробности см. в [Zobkov, Esiukova, 2017b]).

Методика проведения анализа

Из каждого донного осадка для анализа отбирали по два образца. Первый (объёмом 4–5 л) сепарировали с помощью MPSS, второй (400 г) – модифицированным методом NOAA. Все образцы для MPSS были «протерты» через сито из нержавеющей стали (ячейка 7 мм) для удаления крупной гальки – для предотвращения заклинивания и поломки ротора. Оставшаяся на сите галька и крупная ракушка, само сито и латексные перчатки, использованные для подготовки образцов, промывались дистиллированной водой, которую затем отфильтровывали через сетку 174 мкм. Таким образом формировался смыв со всего использованного инструмента. После процедуры сепарации в MPSS раствор сливали в бак для хранения через новую сетку 174 мкм и получали общее содержание твёрдых веществ в растворе. Дополнительно производился отбор 400 г осадка из отвала для установления степени экстракции при работе MPSS. Анализировались эти пробы уже с помощью модифицированного метода NOAA [Zobkov, Esiukova, 2017а].

Для каждого донного образца были проанализированы отдельно с применением модифицированного метода NOAA [Zobkov, Esiukova, 2017а]: (1) фильтрующие сетки, извлечённые из камеры-контейнера MPSS (содержащие МП); (2) сетки, содержащие твёрдые вещества после смыва с инструментов; (3) сетки, содержащие твёрдые вещества после слива раствора из MPSS в бак; (4) фильтры после обработки образцов отвалов грунта из MPSS.

В кратком изложении модифицированный метод NOAA состоит из следующих основных этапов (рис. 12.3.2, нижняя часть рисунка, очерченная пунктирной линией): плотностная сепарация 400 г образца с ARPs в растворе ZnCl_2 (плотность 1.6 г/мл) \rightarrow жидкое окисление (H₂O₂ (30%) с добавлением катализатора Fe(II) при температуре 75°C) \rightarrow удаление фракции кальцита раствором HCl \rightarrow фильтрация на сетке 174 мкм \rightarrow флотирование в разделителе в растворе ZnCl_2 (плотность 1.6 г/мл) \rightarrow фильтрация на сетке 174 мкм. Окончательный анализ проводился на стереомикроскопе (Micromed MC2 Zoom Digital) с увеличением от 10× до 40× на поверхности фильтра в соответствии с рекомендациями по определению МП [Norén, 2007] с подсчётом най-денных флуоресцентных частиц.

Извлечённые МП разделялись на три группы: фрагменты, плёнки и волокна в соответствии с [Zobkov, Esiukova, 2017а]. Хотя оптическое обнаружение, которое было использовано, не является оптимальным способом определения МП [Song et al., 2015], все процедуры анализа и обнаружения были выполнены одним и тем же оператором, что обеспечило уверенность в том, что полученные данные сопоставимы.

Оказалось, что образцы, состоящие из пелитовых и алевритовых фракций (т.е. очень мелкозернистые образцы), сложны в обработке, долго не оседают при сепарации в тяжёлом растворе и загрязняют аналит. Поэтому предложено для мелкозернистых образцов перед этапом сепарации проводить предварительный этап концентрации образца по следующей методике: промывать водой через каскад из трёх сит/ сеток с размером ячеек 330, 174, 174 мкм. Материал, оставшийся на сетках, смывается раствором для флотации в стеклянный стакан для последующей сепарации.

Классификация гранулометрического состава осадков проведена с помощью программы GRADISTAT [Blott, Pye, 2001]. Содержание органического углерода (ОУ) в образцах определяли методом окислительно-восстановительного титрования (дихроматометрия) [Carter, Gregorich, 2007]. Для образцов, где определение ОУ не проводилось, содержание ОУ представлено в соответствии с опубликованными данными по его концентрации в месте отбора проб (см. табл. 12.3.1 на с. 304).





Рис. 12.3.2. Методики проведения анализа: MPSS (верхняя часть рисунка, очерченная пунктирной линией) и модифицированный метод NOAA (нижняя часть рисунка, очерченная пунктирной линией)

Анализ загрязнения образца. Холостые пробы и прогоны использовались для оценки возможного загрязнения образцов (подробности см. в § 12.2). Вкратце: ARPs помещали в стеклянный стакан и заполняли раствором для флотации, затем анализировали с применением модифицированного метода NOAA. Любые обнаруженные МП, кроме ARPs, заносились в протокол и считались загрязнением образца.

Статистический анализ. По гранулометрическому составу осадки были разделены на три основные группы: очень мелкие (<0.15 мм), мелкие (0.15–0.25 мм), средние и крупные (> 0.25 мм). Однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA) выполнен для оценки различий в эффективности извлечения по размерам зерна. Тест проводился с использованием статистического программного обеспечения SOFA (www. sofastatistics.com).

Чтобы определить, существует ли систематическая ошибка в результатах анализа, был проведен тест линейной корреляции Спирмена. Оценивалась корреляция между количеством содержания МП в исследуемых образцах (методами переоценки и соответствия). Доверительные интервалы результатов рассчитаны с применением *t*-статистики с уровнем статистической значимости *p* = 0.05.

Анализ и оценка

Было обработано шесть холостых проб, в которых обнаружено от 0 до 2 небольших волокон. Среднее загрязнение образца составляло 1.0±0.7 шт./образец (CI, *t*-статистика) или 3.1±2.0 шт./кг сух. веса (CI, *t*-статистика). Это значение существенно ниже общего содержания волокон в каждом образце и не могло повлиять на дальнейшую интерпретацию результатов.

Эффективность извлечения ARPs в MPSS была оценена во всех 14 образцах. Размер зёрен образцов варьировался от 0.004 мм (глинистые алевриты) до 1.2 мм (песок крупно-, грубозернистый). Средняя эффективность извлечения ARPs, определённая в тонко-, мелко-, средне- и крупнозернистых отложениях, составила 97.0 \pm 8.3%, 98.5 \pm 2.8% и 96.8 \pm 5.1% соответственно. Различий в эффективности экстракции между размерами зёрен осадка не наблюдалось (однофакторный дисперсионный анализ ANOVA, *p* > 0.01; *F* = 0.044; степени свободы = 12). Средняя эффективность извлечения из всех категорий отложений была оценена в 97.1 \pm 2.6% (CI; *p* = 0.05; *n* = 14) (от 85% до 100%).

Данные по экстракции МП, полученные методом MPSS (общая процедура экстракции) и методом соответствия, значительно различались. Во всех образцах общее содержание МП, полученное методом MPSS (медиана 17.2 (диапазон 5.8–76.5) шт./кг сух. веса, 27.3±25.6 шт./кг сух. веса), оказалось значительно ниже, чем то, которое оценивалось с помощью модифицированного метода NOAA (медиана 390.5 (диапазон 103.2–1266.2) шт./кг сух. веса, 547.9±400.5 шт./кг сух. веса). Таким образом, при применении MPSS, согласно общим рекомендованным процедурам извлечения [Imhof et al., 2012], было значительно недооценено общее содержание МП в донных отложениях. Согласно тесту Спирмена, корреляции между результатами отсутствовала (p > 0.01; R = 0.57; степени свободы = 11), поэтому выдвинуто предположение, что наблюдаемая дисперсия не связана с систематической ошибкой.

Результаты обработки тестовых образцов. Очень кратко остановимся на результатах анализа обработки тестовых образцов (при различных режимах работы MPSS). Так как цель обработки тестовых образцов – разработка оптимальных процедур перемешивания/сепарации и периодов осаждения осадков после перемешивания, то была проанализирована серия проб, обработанных в MPSS при разных условиях эксплуатации. Характеристики режимов эксплуатации и полученные результаты извлечения МП приведены в таблице 12.3.2. Способы введения образца в установку имели свои особенности: I – во время вращения через заполненную камеру для образцов согласно [Imhof et al., 2012], II, III, IV – установка в состоянии покоя, закладка образца донных отложений в резервуар для осадка до введения раствора для флотации.

Содержание фрагментов, волокон и плёнок определялось в каждом тесте. Выявление общего содержания МП в образце проводилось при анализе всех полученных фильтров: извлечённых из камеры-контейнера MPSS; после смыва с инструментов; после слива раствора из MPSS в бак; после обработки образцов отвалов грунта из MPSS. МП обнаружены во всех этих фракциях, но особенно высокими оказались концентрации волокон в отвале грунта во всех четырёх тестах I–IV и концентрации волокон в объёме раствора, сливаемого в бак, в тесте I. Примеры извлечённых МП приведены на рисунке 12.3.4BK.

Номер	Ско- рость	Последовательности сме- шивания (М) и отстаива-	Общее со- лержание	Эффективность экстракции, % МП					
теста	враще- ния, об./мин	ния (S) и их время (в скобках)	МП, шт./кг сух. веса	Фраг- менты	Плён- ки	Волок- на	Общее	ARPs	
Ι	15	M (35 мин) + S (24 ч)	204.3	22	64	23	39	100	
Π	120	M (20 мин) + S (1 ч) + M (10 мин) + S (24 ч)	50.2	71	39	12	26	100	
III	120	M (20 c) + S (1 u) + M (10 c) + S (24 u)	147.9	13	46	3	13	100	
IV	120	$\begin{array}{l} M (25 c) + S (1 q) + M (10 c) + S (2 q) + M (10 c) + S (5 q) \end{array}$	166.9	23	54	5	19	100	

Номера тестовых образцов, настройки MPSS и результаты экстракции МП*

Таблица 12.3.2

* По [Zobkov, Esiukova, 2017b].

Полученное распределение можно объяснить очень маленькими размерами волокон [Chubarenko et al., 2016] и их способностью сбиваться в комки и цепляться за окружающий материал [Kowalski et al., 2016]. В результате в растворе при флотировании выталкивающая сила слишком мала, чтобы волокно могло всплыть вместе с прилипшими песчинками. В опыте I, где осадок вводили непосредственно в раствор, часть волокон, которые были нейтрально плавучими в растворе для флотирования, не погружалась и оставалась во взвешенном состоянии. Кроме того, в тестах III и IV особенно высокими были концентрации фрагментов в растворе, сливаемом после сепарации в бак для хранения. Возможно, это происходило из-за слабой «очистки» частиц МП от донного грунта (иногда с присутствием липких фракций углеводородов или биоты) в течение коротких интервалов интенсивного перемешивания.

Приемлемые результаты эффективности экстракции МП с помощью MPSS наблюдались только в тестах I и IV для экстракции плёнок (64 и 54% соответственно, см. табл. 12.3.2). Во всех остальных случаях эффективность извлечения МП значительно ниже 50%. Значение концентрации МП, полученное в тесте II (где были применены наиболее жёсткие условия перемешивания), не может быть принято во внимание изза заметно низкого общего содержания МП. Это могло произойти из-за интенсивной фрагментации МП до размеров, меньших, чем размер фильтрующей сетки, под механическим абразивным воздействием песчаной фракции и «эффекта измельчения» со стороны интенсивно вращающегося ротора в течение длительного интервала времени. Наименьшее содержание МП отмечено и во фракции отвалов, и в объёме сливаемого раствора, наблюдаемое для теста II, что подтверждает идею о фрагментации частиц МП. Очевидно, что самая высокая эффективность экстракции всех МП оказалась в тесте I, где процедура заполнения MPSS проводилась согласно рекомендациям [Imhof et al., 2012]. Эффективность экстракции волокон также увеличивалась на несколько порядков в тесте I по сравнению с другими тестами с «сухим» заполнением резервуара. Но в любом случае эффективность извлечения МП с помощью MPSS было как минимум в два раза ниже, чем при использовании модифицированного метода NOAA. Количество фрагментов, успешно извлечённых во всех прогонах MPSS, было меньше нижнего граничного предела доверительного интервала, проведённого модифицированным методом NOAA.

Наилучшее соответствие с модифицированным методом NOAA достигнуто для концентраций плёнок, особенно в тесте I. Тем не менее, по сравнению с другими тестами, в тесте I содержание плёнок в сливаемом растворе также увеличено. Очевидно, что во время «мокрой» загрузки осадка плёнки легче переходят во взвешенное состояние, чем фрагменты, потому что они имеют большую площадь, контактирующую с раствором для флотации.

Заключительные замечания и рекомендации

Извлечение частиц МП из донных отложений – объективно сложная процедура. Учитывая довольно широкий диапазон плотности МП, их охрупченную, дефрагментированную под действием природных факторов и биоты, подчас липкую поверхность, а также присутствие органического вещества в донных отложениях, хитина, раковин моллюсков, разный гранулометрический состав осадков (от пелитов до крупно-, грубозернистых песков и гальки), то разработка единой и высокоэффективной методики экстракции МП из осадков является сложной задачей. Это делает любой эксперимент по извлечению МП очень важным, позволяя дальнейшие методические усовершенствования.

Эффективность извлечения ARPs, использованная для контроля качества при обработке с MPSS (97.1 \pm 2.6%, p = 0.05; n = 14; CI, t-распределение; PET, <1 мм), была почти такой же, как эффективность извлечения у Имхов с соавторами [Imhof et al., 2012] (95.5%, PVC, <1 мм). Таким образом, изготовленная в АО ИО РАН установка воспроизводит оригинальный MPSS [Imhof et al., 2012] корректно. Тесты показали, что, несмотря на очень высокую эффективность извлечения ARPs, преобладающая часть МП остается в отвале и в растворе MPSS.

Изменение времени отстаивания (оседания осадка) и изменение режимов вращения слабо улучшало эффективность экстракции МП. Напротив, длительное и высокоскоростное вращение приводит к значительной недооценке общего количества МП из-за вероятной фрагментации (измельчения) до размеров, меньших, чем предел обнаружения (размер ячейки фильтров 174 мкм). Причиной низкой эффективности экстракции МП в MPSS может также быть биообрастание частиц, прилипание песчинок и других более плотных частичек к поверхности МП [Kowalski et al., 2016] или попадание загрязнений в трещины и изломы МП, что приводит к затруднению или невозможности их эффективного механического удаления. Приходим к выводу, что плотность раствора для флотации 1.5 г/мл недостаточна для извлечения, по меньшей мере, половины всех МП в такой установке MPSS.

Подчеркнём, что хроническая проблема, существующая на этапе сепарации, возникает при изменении плотности пластмасс из-за биологического обрастания и прилипания частиц песка к биологическому субстрату. Эта проблема в классической установке для сепарации [Thompson et al., 2004] была частично решена при использовании нескольких последовательных этапов экстракции [Hidalgo-Ruz et al., 2012], или путём слива надосадочного раствора [Stolte et al., 2015], или одновременным применением комплекса этих этапов, как было выполнено в модифицированном методе NOAA [Zobkov, Esiukova, 2017a,b]. Однако эти подходы трудно реализовать с помощью MPSS из-за технических особенностей и большого интервала обработки одного образца. Одним из способов устранения биосубстанций на поверхности пластиков, очистки и отделения МП от более плотных частиц, для разрыва биологических связей МП с отложениями является предварительная обработка осадка окислителями [Strand et al., 2013]. В частности, используя реагент Фентона (смесь перекиси водорода H_2O_2 с сульфатом железа (II)) [Tagg et al., 2017], или с помощью ультразвука [Cooper, Corcoran, 2010], или комплекса этих методов.

MPSS является полезным инструментом для извлечения МП из больших объёмов донных отложений за один прогон для качественного анализа и получения образцов МП для исследования. Крупные образцы МП, которые необходимы для лабораторных экспериментов и могут быть всесторонне изучены, очень редки в донных отложениях,

особенно в мелкозернистых. Как следствие, нужно обрабатывать огромные объёмы осадков для получения необходимого количества крупных МП. На современном этапе применение MPSS для количественного анализа МП требует дальнейшего тестирования и разработки стандартизированных методов экстракции. Но при использовании в MPSS растворов низкой плотности настоятельно рекомендуется [Zobkov, Esiukova, 2017b] дополнительно обрабатывать и анализировать как сливаемый из установки раствор для флотации, так и отвал отработанного осадка, чтобы исключить потери МП.

Небольшой комментарий о дизайне MPSS. Внутренний объём MPSS (40 л), вероятно, слишком большой. Для нынешнего уровня загрязнения Балтийского моря объём установки около 10 л (или даже меньше) будет достаточен. Уменьшение объёма контейнера для осадка и напорной трубы существенно снизит первичные и эксплуатационные расходы MPSS, значительно упростит эксплуатацию. Кроме того, MPSS с уменьшенным объёмом будет в финансовом отношении более подходящим для работы с экологически чистыми, но очень дорогими тяжёлыми растворами, такими как иодид натрия NaI (1.6 г/мл) [Cauwenberghe et al., 2013b; Nuelle et al., 2014; Dekiff et al., 2014] или поливольфрамат натрия (1.4 г/мл) [Corcoran et al., 2009] и метавольфрамат лития (1.62 г/мл) [Masura et al., 2015].

Глинистые и иловые отложения (пелитовые илы, алеврито-пелитовые илы, глинистые алевриты, тонкозернистые пески и т.д.) являются сложными субстратами для сепарации в тяжёлых растворах. Из-за очень малого размера зёрен глин и низкой удельной плотности органических частиц они длительное время остаются во взвешенном состоянии в объёме раствора для флотации. Кроме того, при взаимодействии кислого раствора ZnCl₂ с компонентами субстратов образуется много пены, что значительно затрудняет процесс экстракции с помощью MPSS. Объём генерируемой устойчивой пены в большинстве случаев превышает объём камеры для образцов и делает невозможным получение качественного всплывшего аналита. В этом случае рекомендуется использовать средство для гашения и удаления пены [Imhof et al., 2012]. С этой целью было проверено средство по предотвращению образования пены на основе силикона [Zobkov, Esiukova, 2017b]. Добавление пеногасителя непосредственно в раствор ZnCl₂ оказалось неэффективным из-за больших объёмов требуемого агента и наблюдаемого низкого противовспенивающего эффекта. Более того, пеногаситель удерживал частицы во взвешенном состоянии и значительно увеличивал время осаждения осадка. Дешёвый и эффективный способ разрушения пены состоит в том, чтобы распылить непосредственно на пену аэрозоль растворённого концентрата (1:10) средства для гашения на основе силикона перед установкой камеры-контейнера на напорную трубу.

Необходимо подчеркнуть, что раствор высокой плотности ZnCl_2 используется в больших объёмах во время работы с установкой. При работе с MPSS строго необходимо носить средства индивидуальной защиты: защитная одежда, экран, закрывающий лицо, и резиновые перчатки. Сборный поддон в MPSS и периферийное оборудование должны быть герметично смонтированы во избежание утечки раствора ZnCl_2 . Аварийная утечка раствора ZnCl_2 может привести к повреждению лабораторного оборудования и т.д. Так, например, при применении метода NOAA существуют инструкции и рекомендации по технике безопасности при проведении процедур экстракции и анализа МП [Masura et al., 2015], которые требуется соблюдать.

§ 12.4. Данные о загрязнении микропластиком проб донных отложений Балтийского моря в 2015–2016 годах

В статье [Esiukova et al., 2020b] даны количественные оценки загрязнения частицами МП (0.2–5 мм) донных отложений Балтийского моря (Гданьский, Готландский и Борнхольмский бассейны) на основе анализа 53 образцов, полученных в 8 экспедициях исследовательских судов в июле – октябре 2015 г. и марте – декабре 2016 г. с глубин от 3 м до 215 м. Показаны первичные данные, а также исчерпывающая информация о датах, координатах отбора проб и глубинах. Методы отбора проб, процедуры извлечения, меры контроля, методы обнаружения подробно изложены в § 12.2 и 12.3, поэтому описаны эти процедуры очень кратко, со ссылками на развернутые методики и описания в статьях [Zobkov, Esiukova, 2017a,b]. Методика проверки химического состава полимеров с помощью микрорамановской спектроскопии детально рассмотрена в § 12.3, но в работе [Esiukova et al., 2020b] приводятся результаты анализа частиц МП конкретно из донных отложений Балтийского моря. Сообщаются результаты количественного анализа концентрации МП (количество частиц на килограмм сухого веса) отдельно для волокон, плёнок и фрагментов. Также представлены распределения МП по размеру, цвету и типу. Для получения данных применялись модифицированный метод NOAA и микрорамановская спектроскопия, что позволяет использовать их для сравнительного анализа.

Пробы донных осадков были собраны на 53 станциях в собственно Балтийском море во время шести рейсов исследовательских судов и двух экспедиций на небольших катерах в прибрежной зоне. Проведены следующие экспедиции: (1) катер (3 июля 2015 г.); (2) катер (9 октября 2015 г.); (3) тунабот «НОРД» (НОРД: 30 марта 2016 г.); (4) НИС «Профессор Штокман» (рейс ПШ 131: 31 марта – 5 апреля 2016 г.); (5) НИС «Профессор Штокман» (рейс ПШ 132: 12–15 июня 2016 г.), (6) НИС «Академик Николай Страхов» (рейс АНС 32: 5 августа – 10 сентября 2016 г.); (7) тунабот НОРД (рейс НОРД: 27 октября 2016 г.); (8) НИС «Академик Николай Страхов» (рейс АНС 33: 24 декабря 2016 г.) [Esiukova et al., 2020b]. Отбор проб производился в основном в тёплое время года (март – октябрь), когда стратификация воды в Балтийском море имеет трёхслойную структуру, с сезонным термоклином на глубине 10–15 м и постоянным пикно/ халоклином на глубине 60–80 м. Отбор проб верхних 5–7 см донных отложений проводился на глубинах от 3 до 215 м с использованием различных инструментов отбора проб: (1) ручной донный трал (драга) с размером горловины 200×100 мм (8 образцов); (2) дночерпатель Ван Вина (0.1 м²) (24 образца) и (3) дночерпатель «Океан-50» (0.25 м²) (21 образец) (см. рис. 12.4.1ВК). Отобранные донные отложения имели различный гранулометрический состав – от пелитовых илов и алевритов до крупнозернистого песка и гальки с гравием [Wentworth, 1922]. Масса образцов варьировалась от 0.4 до 70 кг. Все образцы хранили и транспортировали в закрытом металлическом ведре или бидоне. В лаборатории перед проведением анализов образцы гомогенизировали стальным смесителем. До проведения анализов вёдра, содержащие образцы, хранили при комнатной температуре. Отбор образцов из бидонов и вёдер производился чистой ложкой (черпаком) из нержавеющей стали.

МП извлекался из донных образцов согласно методу NOAA [Masura et al., 2015] с модификациями [Zobkov, Esiukova, 2017а,b]. Для максимального ускорения экстракции из донных отложений с высоким содержанием пелитово-алевритовых фракций и тонкозернистых песков образцы осадков перед экстракцией промывали через каскад сит (333; 174; 174 мкм) («мокрое» просеивание) для удаления мелких фракций, которые затрудняют процесс экстракции [Zobkov, Esiukova, 2017b]. Оставшийся на ситах осадок подвергался флотации. Вкратце: модифицированный метод NOAA состоит из следующих основных этапов [Zobkov, Esiukova, 2017a,b]: (1) извлечение МП из образца донного осадка путём сепарации в растворе ZnCl₂ (удельная плотность 1.6 г/мл) с многократным сливом надосадочного раствора; (2) фильтрация надосадочного раствора через фильтр 174 мкм (на фильтровальной воронке); (3) жидкое окисление (H₂O₂ (30 %) с добавлением катализатора Fe(II) при температуре 75°C); (4) удаление фракции кальцита раствором HCl; (5) фильтрация на сетке 174 мкм; (6) флотирование в разделителе в растворе ZnCl₂ (плотность 1.6 г/мл); (7) фильтрация на сетке 174 мкм; (8) обнаружение МП с помощью стереомикроскопа (Micromed MC2 Zoom Digital) с увеличением от 10× до 40× на поверхности фильтра в соответствии с рекомендациями по определению МП [Norén, 2007] с подсчётом найденных флуоресцентных искусственных эталонных частиц (ARPs)) и дополнительно (9) идентификация МП с помощью спектрометра комбинационного рассеяния. Подробное описание модифицированного метода NOAA в § 12.2 и 12.3 [Zobkov, Esiukova, 2017а,b]. Все процедуры анализа и обнаружения МП выполнялись одним оператором для исключения различий в проведении анализа. Поскольку частицы пластиков не могут быть полностью идентифицированы только при визуальном наблюдении [Silva et al., 2018; Yan et al., 2019; Löder, Gerdts, 2015; Rocha-Santos, Duarte, 2015], то для подтверждения результата и получения химического состава пластикообразных частиц применялась рамановская спектроскопия [Araujo et al., 2018]. Спектрометр Raman Centaur U (ООО «НаноСканТехнология», Россия) использовался для получения спектров обнаруженных МП. Технические подробности спектроскопического анализа см. в § 11.3 и [Zobkov et al., 2019].

Для минимизации/исключения внешнего загрязнения по возможности применялось металлическое лабораторное оборудование и стеклянная посуда. Все инструменты, использованные в процессе экстракции, промывались дистиллированной водой и высушивались перед анализом. В лаборатории при работе с образцами использовались лабораторные халаты и одежда из хлопка, а не из синтетических материалов для минимизации воздушного загрязнения образцов.

Для оценки уровня фонового загрязнения проведено 12 холостых (пустых) прогонов проб согласно [Zobkov, Esiukova, 2017b]. В качестве дополнительной меры для контроля эффективности экстракции к каждому образцу добавляли искусственные контрольные частицы (ARPs) перед процедурой экстракции. Прямоугольные ARPs с боковым размером 0.88±0.41 мм (p = 0.05; n = 40) готовили из листа флуоресцентного РЕТ толщиной 0.46±0.02 мм (p = 0.05; n = 40). Эти частицы ARPs, с их искусственной формой и характерной флуоресценцией, легко отличимы от частиц МП из донных отложений и дают чёткое указание на качество процедуры извлечения [Zobkov, Esiukova, 2017b].

Анализ распределения МП в донных осадках Балтийского моря

Анализ показал, что концентрация МП составила (рис. 12.4.1): медиана 519 (диапазон 103–10179) шт./кг сух. веса, среднее (± стандартное отклонение) 876±1427 шт./ кг сух. веса, из них фрагменты имели концентрацию 41±58 шт./кг сух. веса, плёнки 134±175 шт./кг сух. веса, волокна 701±1306 шт./кг сух. веса.

Проведена визуальная оценка для определения формы, размера и цвета МП в соответствии с физическими характеристиками частиц. Извлечённые МП классифицированы как фрагменты, плёнки и волокна согласно [Chubarenko et al., 2018b]. Среди извлечённых 6726 частиц волокна оказались наиболее распространённой формой МП (74.5% от общего количества частиц), за которыми следовали плёнки (19.8%) и фрагменты (5.7%).

Анализ распределения частиц по размерам показал, что наибольшее количество частиц имеет размеры 1-2 мм (36%), чуть меньшее количество частиц имеет размеры 0.5-1 мм (33.8%), затем 2-5 мм (22%) и практически равное количество (4.3 и 4%) для <0.5 мм и >5 мм соответственно (рис. 12.4.2a). Наибольшее количество волокон в размерном диапазоне >0.5–5 мм (рис. 12.4.2b).

По цвету частицы разделены на следующие категории: прозрачные, белые, зелёные, синие, жёлтые, красные, коричневые и чёрные, что близко к категориям согласно классификации [Yan et al., 2019; Zhang et al., 2019]. Категория синих частиц включала синие, тёмно-синие, голубые и фиолетовые частицы; категория жёлтых – жёлтые и оранжевые частицы; категория прозрачных – бесцветные и матовые частицы; категория красных – красные, розовые и бордовые частицы; категория чёрных – чёрные, чёрные прозрачные и серые частицы. Анализ показал, что прозрачный – наиболее



Рис. 12.4.1. Количество частиц (волокон, плёнок и фрагментов) в анализируемой пробе на килограмм сухого веса в соответствии с глубиной и номерами станций отбора образцов На основе данных из [Esiukova et al., 2020b]

распространённый цвет МП с преобладанием прозрачных волокон (72.6% от всех волокон) и плёнок (51% от всех плёнок) между всеми другими формами и цветами (рис. 12.4.3). Среди фрагментов синий цвет оказался наиболее распространённым (34.5%), потом следовали зелёный (21.1%) и красный (14.6%). Распределение частиц по цветам всей выборки представлено на рисунке 12.4.3.

Таким образом, извлечённые частицы были разделены на 24 категории с использованием сходства их внешнего вида (формы, цвета), механических особенностей (жёсткая, мягкая, эластичная, вспененная и т.д.) и поведения во время тестирования горячей иглой.

Процедура спектроскопического анализа проводилась согласно методике [Zobkov et al., 2019] (см. § 11.3). Были отобраны из разных образцов и различных категорий 130 частиц для микрорамановской спектроскопии, из них около 52% составляли волокна, 30% – плёнки и 18% – фрагменты. В целом 83% частиц были непосредственно идентифицированы как микрочастицы пластика, представляющие следующие виды полимеров: PE/HDPE/LDPE, PP, композитные материалы (композиты), PET/PES, PDMS, PVC, синтетическая резина, PS, PVME, PTFE, PA, PVDF, PMMA, CE/CA и др., синтетические красители (SD). Из идентифицированных МП вид основного полимера некоторых образцов невозможно было установить из-за сильного сигнала, вызванного синтетическими красителями (SD, такими как Hostasol-Green G-K, Irgazin Blue, Cobalt phthlocyanine, Terre-Verte, Toloudine red, Molybdenum oxide, Titanium dioxide, Cobalt sulfate, Motoperm Blue, Naples Yellow) или из-за сильной фоновой флуоресценции (47.2% от всех идентифицированных частиц). Тем не менее факт наличия SD рассматривался как подтверждение синтетического происхождения частицы. Итак, все вышеперечисленные экземпляры учитывались как МП (рис. 12.4.4). В некоторых случаях идентификация с помощью микрорамановской спектроскопии оказалась



Рис. 12.4.2. Распределение по размерам всех МП, извлечённых из всех образцов в диапазоне от <0.5 мм до >5 мм: *a* – для всех типов частиц; *б* – для частиц разных форм На основе данных из [Esiukova et al., 2020b]



Рис. 12.4.3. Категории цвета для частиц МП различных форм На основе данных из [Esiukova et al., 2020b]

невозможной из-за слишком малого размера частиц или химических соединений, которые остались на поверхности частицы (17%). Синтетические волокна, такие как целлюлоза (CE) и ацетат целлюлозы (CA), на самом деле не являются пластиками, но их можно отнести к антропогенному морскому мусору. В некоторых исследованиях, например, целлюлоза и ацетат целлюлозы учитывались как частицы МП [Andrady, 2011; Ogunola, Palanisami, 2016; Yan et al., 2019; Zhang et al., 2019]. Некоторые рамановские спектры типичных МП приведены на рисунке 12.4.5.

Выводы

Извлечение из донных отложений частиц МП – объективно сложная процедура. Широкий диапазон плотностей МП, повреждённая и охрупченная под действием природных факторов и биоты, а иногда липкая и покрытая подчас мазутными/ нефтяными загрязнениями поверхность МП, присутствие органического вещества в донных отложениях, хитина, раковин моллюсков, различный гранулометрический состав осадков (от пелитов до крупно-, грубозернистых песков и гальки) – всё это причины различий в методологических подходах, необходимых для отбора и



Рис. 12.4.4 (цветная версия см. рис. 12.4.4ВК). Примеры МП, извлечённых из донных отложений Балтийского моря (фото Е.Е. Есюковой) Рисунок адаптирован из [Esiukova et al., 2020b], с изменениями

обработки проб в исследованиях МП в Балтийском море. Поэтому разработка единой и высокоэффективной методики экстракции МП из осадков – сложная задача. Это делает любой эксперимент по извлечению МП очень важным, позволяя дальнейшие методические усовершенствования. Но без применения единых методик обработки невозможно провести достоверный сравнительный анализ результатов для разных районов не только Балтики, но и других морей и океанов.

Ещё раз необходимо подчеркнуть, что постоянная проблема, существующая на этапе флотации, возникает из-за изменения плотности пластмасс по причине биологического обрастания и прилипания частиц песка к биологическому субстрату. Глинистые и иловые отложения являются сложными субстратами для сепарации в тяжёлых растворах. Из-за очень малого размера зёрен глин и низкой удельной плотности органических частиц они длительное время остаются во взвешенном



Рис. 12.4.5. Спектры некоторых типичных МП, определённые с помощью рамановской спектроскопии, и коэффициенты совпадения с эталонными спектрами Рисунок адаптирован из [Esiukova et al., 2020b]

состоянии в объёме раствора для флотации. Рекомендуется проводить подготовительные этапы перед экстракцией образцов мелких фракций (пелитовые илы, алеврито-пелитовые илы, глинистые алевриты, тонкозернистые пески и т.д.), использовать несколько последовательных этапов экстракции и слива надосадочного раствора или одновременное применение комплекса этих этапов, как было выполнено с помощью модифицированного метода NOAA [Zobkov, Esiukova, 2017a,b; Esiukova et al., 2020b]. Однако эти подходы трудно реализовать с помощью MPSS. Важно применять для экстракции «тяжёлые» растворы (ZnCl₂, NaI, ZnBr₂ и т.д.) с удельной плотностью раствора не менее 1.5-1.6 г/мл на всех этапах сепарации, что позволяет извлекать пластики с более высокой плотностью. Всегда должны проводиться процедуры контроля качества в рабочем процессе в лаборатории. Рекомендуется время от времени проводить холостые (пустые) прогоны, чтобы учесть степень загрязнения пробы.

И, конечно, требуется дальнейший сбор данных для определения тенденций миграции и накопления МП в прибрежных зонах и глубоководных районах.

Наука начинается с тех пор, как начинают измерять.

полоса 1

Д.И. Менделеев

Часть V

S=2.5 м²



Глава 13

МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБ

Микропластик представляет собой очень неоднородное множество частиц, которые различаются по размеру, форме, цвету, плотности, химическому составу и другим характеристикам. Одна из главных проблем широкомасштабного пространственного и временного сравнения на сегодняшний день – применение разнообразных подходов как для отбора проб, так и подсчёта количества частиц МП. Важно унифицировать методики для оценки количества и распределения частиц МП [Filella, 2015; Ryan et al., 2009; Rocha-Santos, Duarte, 2015; Hidalgo-Ruz et al., 2012; Van Cauwenberghe et al., 2015; Wang, Wang, 2018; Stock et al., 2019; Qiu et al., 2016; Mai et al., 2018; Silva et al., 2018; Forrest et al., 2019; Lorenz et al., 2019].

Для отбора проб на содержание пластиковых частиц *различных размерных групп* требуются разные типы оборудования [Song et al., 2014; Morét-Ferguson et al., 2010; Filella, 2015] и применение различных аналитических методов в лаборатории [Hidalgo-Ruz et al., 2012; Rocha-Santos, Duarte, 2015; Filella, 2015]. Размер частиц также определяет степень их влияния на жизнь океанских сообществ и пути миграции в океане [UNEP 2016; Bergmann et al., 2015]. Например, считается, что макро- и микропластик переносятся в море по-разному. Распределение первого часто может быть объяснено преобладающими течениями и ветрами, в то время как механизмы, влияющие на перемещение частиц МП, значительно менее изучены [Ballent et al., 2012; Chubarenko et al., 2016; Chubarenko et al., 2018b] и могут быть связаны с агрегацией частиц и/или взаимодействием с живыми организмами [Browne et al., 2010; Kowalski et al., 2016; Kaiser et al., 2017].

Отбор проб на содержание МП в морской среде может производиться: (1) из поверхностного слоя [Tamminga et al., 2019; Eriksen et al., 2014; Lusher et al., 2015; Setälä et al., 2016]; (2) из водной толщи [Desforges et al., 2014; Zobkov et al., 2019; Reisser et al., 2015; Kukulka et al., 2012; Cózar et al., 2014; Bagaev et al., 2017; Bagaev et al., 2018]; (3) из донных отложений [Browne et al., 2011; Claessens et al., 2011; Thompson et al., 2004; Van Cauwenberghe et al., 2013b; Zobkov, Esiukova, 2017a,b] и (4) береговых наносов [Cooper, Corcoran, 2010; Corcoran et al., 2009; Esiukova, 2017; Chubarenko et al., 2018a; Tata et al., 2020; Li et al., 2019; Zhou et al., 2018; Zhou et al., 2020].

Пробы могут быть: (1) выборочными, (2) полнообъёмными или (3) концентрированными [Stock et al., 2019; Mai et al., 2018; Rocha-Santos, Duarte, 2015; Hidalgo-Ruz et al., 2012; Van Cauwenberghe et al., 2015; Wang, Wang, 2018]. **Выборочный отбор** в полевых условиях состоит в сборе частиц, которые определяются как пластик невооружённым глазом, как правило, с поверхности песка. Этот метод часто применяется при исследовании пластиковых гранул, он хорошо подходит для этих объектов в связи с их специфической сферической или цилиндрической формой и относительно крупным размером – порядка нескольких миллиметров (1–6 мм в диаметре), что позволяет легко их идентифицировать на поверхности песка. Однако когда частицы МП перемешаны с другим мусором или не имеют чётко выраженной формы (неровные, рваные, угловатые), есть большая вероятность пропустить их при таком отборе [Zurcher, 2009; Filella, 2015].

При **отборе полнообъёмных проб** концентрирование пластика в них не проводится. Такая методика отбора наиболее популярна при исследовании донных отложений и редко используется при отборе воды [Ryan et al., 2020] в связи с малой концентрацией пластика в ней [Hidalgo-Ruz et al., 2012]. Отбор полнообъёмных проб наиболее предпочтителен, когда МП не может быть визуально установлен: в случаях, когда его частицы смешаны с донными отложениями, либо когда частицы слишком малы для их фильтрации на месте отбора или определения невооружённым глазом [Ryan et al., 2020].

Концентрирование проб наиболее часто применяется при отборе проб воды и в ряде случаев донных отложений [Hidalgo-Ruz et al., 2012; Stock et al., 2019]. При этом объём исходной пробы уменьшается, и для дальнейшего анализа сохраняется только небольшая её часть, содержащая МП. Пробы донных отложений и песка могут быть просеяны прямо в месте отбора: на пляже или на борту судна [Frias et al., 2010; Stock et al., 2019], в то время как пробы воды концентрируются, как правило, фильтрацией больших её объёмов с помощью планктонных сетей. И полнообъёмные, и концентрированные пробы требуют дальнейшей обработки в лаборатории [Desforges et al., 2014; Stock et al., 2019].

Согласно определению NOAA [Masura et al., 2015], можно использовать следующие методики выделения частиц микропластика из проб окружающей среды в зависимости от их размера: (1) нанофильтрация потока или фракционирование – для частиц менее 1 мкм; (2) стандартный фильтр – для частиц размером от 0.2 до 1 мкм; (3) фитопланктонная нейстонная сеть – 50–80 мкм (*Phyto-P net*); (4) зоопланктонная нейстонная сеть (*Zoo-P net*) – 330 мкм; (5) 5 мм – сито, просеивание [GESAMP, 2014]. Поскольку результаты, полученные из проб, подвергавшихся просеиванию, и из планктонных сетей очень сложно сравнить [Hidalgo-Ruz et al., 2012], предлагается в качестве обязательного этапа в любом типе работ использовать просеивание на ситах с ячеёй 500 мкм и обрабатывать оставшиеся на сите и прошедшие через него частицы отдельно [Hidalgo-Ruz et al., 2012]. Это позволит сравнивать данные исследований, применяющих плотностное разделение и фильтрацию, с данными, полученными в ходе анализа более крупных фрагментов (от 0.5 до 5 мм) с помощью сит [Young, Elliott, 2016; Esiukova, 2017; Chubarenko et al., 2018a; Yan et al., 2019; Chubarenko et al., 2020b].

Отбор проб проводится: (1) с поверхности воды и из водного столба, (2) из береговых наносов (пляжевые отложения), (3) донных отложений и (4) биоты. В таком порядке они рассмотрены далее.
§ 13.1. Водная толща

Пробы с поверхности воды

Сбор с поверхности воды ведётся в основном нейстонными сетями и тралами [Eriksen et al., 2014; Lusher et al., 2015; Setälä et al., 2016; Tamminga et al., 2019; Kroon et al., 2018; Tamminga et al., 2018]. Основное преимущество сетей состоит в быстрой фильтрации большого объёма воды и отборе только концентрированной пробы. Они позволяют проводить репрезентативный отбор с большой площади поверхности воды, отбирать частицы МП в миллиметровом диапазоне, одновременно осуществлять отбор МП и зоопланктона для сравнения их количества [Moore et al., 2001].

Наиболее значимыми характеристиками пробоотборных сетей являются размер ячеи и площадь входного отверстия [Norén, 2007; Goldstein et al., 2012; Moore et al., 2001; Moore et al., 2002; Moore et al., 2005; Doyle et al., 2011; Kroon et al., 2018; Gewert et al., 2017] (рис. 13.1.1). Однако параметры сетей, используемых для пробоотбора, сообщаются редко, и обычно исследователи ограничиваются указанием размера ячеи [Kroon et al., 2018]. Размер ячеи может изменяться в зависимости от целей отбора от десятков микрометров до нескольких миллиметров (от 0.053 до 3.0 мм), в среднем составляет 0.30–0.39 мм, что соответствует размеру ячеи зоопланктонных сетей [Hidalgo-Ruz et al., 2012; Stock et al., 2019]. Площадь сечения входного отверстия нейстонных сетей может достигать от 0.03 до 2 м² [Van Dolah et al., 1980; Moore et al., 2001; Morét-Fergusson et al., 2010; Lusher et al., 2015; Setälä et al., 2016; Sagawa et al., 2018; Kroon et al., 2018; Gewert et al., 2017; Mu et al., 2019а]. Длина сетей для поверхностных проб также сильно варьируется – от одного до нескольких метров (от 1.0 до 8.5 м), но в основном применяются сети длиной 3–4 м [Hidalgo-Ruz et al., 2012; Lusher et al., 2015; Kroon et al., 2018; Gewert et al., 2017; Mu et al., 2019а]. При этом толщина поверхностного слоя, отбираемого таким способом, порядка 15–25 см [Doyle et al., 2011; Norén, 2007; Lusher et al., 2015; Setälä et al., 2016; Gewert et al., 2017] и вплоть до 50 см. Сеть поддерживается на плаву с помощью специальных поплавков ман*ma-mpaлa (manta-trawl)* [Eriksen et al., 2013a,b; Doyle et al., 2011; Tamminga et al., 2019] либо катамарана (neuston catamaran) [Morét-Ferguson et al., 2010; Carpenter, Smith, 1972; Colton et al., 1974] и буксируется со скоростью 1–5 узлов [Lusher et al., 2015; Sagawa et al., 2018; Gewert et al., 2017; Kroon et al., 2018; Mu et al., 2019а]. Использование катамарана позволяет проводить пробоотбор при значительном волнении, в то время как при применении манта-трала эффективность пробоотбора значительно уменьшается из-за притапливания его входного отверстия волной [Bergmann et al., 2015]. Поэтому применять манта-трал лучше в тихих водах. Время буксировки может составлять от нескольких минут до нескольких часов [Boerger et al., 2010; Lusher et al., 2015; Setälä et al., 2016; Kroon et al., 2018; Sagawa et al., 2018; Gewert et al., 2017], в зависимости от концентрации взвешенного вещества в воде.

Использование сетей с различным номиналом ячеи значительно затрудняет сравнение с другими исследованиями. Конечно, количество частиц МП недооценивается из-за потери наиболее мелких частиц: например, Дрис с соавторами [Dris et al., 2015]





г

Рис. 13.1.1. Пробоотбор с использованием манта-трала в 132 рейсе НИС «Профессор Штокман» (ПШ 132, ИО РАН):

a – подготовка манта-трала к работе на борту судна; δ – опускание манта-трала (с указанными характеристиками) центральным краном носовой палубы; в – траление по поверхности воды; г, ∂ – изменение глубины погружения прибора при небольшом волнении

(фото Л.И. Хатмуллиной)

сравнили результаты при применении сетей с размером ячеек 80 и 450 мкм при изучении загрязнения МП вод реки Сены и показали, что содержание МП значительно выше в случае применения сетки с меньшим размером ячейки. Другой пример, Нёрен [Norén, 2007] показал, что при использовании сети с размером ячеи 450 мкм происходит занижение количества частиц пластика до 100 тыс. раз по сравнению с аналогичной сетью с 80 мкм ячеёй. Также об этом можно судить по наличию отрицательной экспоненциальной связи между размером ячеи сетки и концентрацией пластиковых частиц, обнаруженной в поверхностном слое в расчёте на м³ [Hidalgo-Ruz et al., 2012]. Однако необходимо помнить, что чем меньше ячея сети, тем быстрее она будет засоряться взвешенным веществом и терять фильтрующую способность [Bergmann et al., 2015]. В частности, Тамминга с соавторами [Tamminga et al., 2019] отмечают, что форма каждой частицы определяет, проходит ли она через сито/сетку или осаждается на них. Сетала с соавторами [Setälä et al., 2016] обнаружили, что волокна плохо задерживаются в сетках с крупной ячеёй, так как их небольшой диаметр позволяет им проходить сквозь сетку. Более того, Дрис с соавторами [Dris et al., 2018] заявили, что «использование сетей с размером ячеек 80 мкм вместо 330 мкм увеличивает вероятность отбора проб волокон в 250 раз». Каскад из сит значительно повышает вероятность сбора волокон за счёт увеличения удерживающей способности. Этот вывод подтверждается распределением размеров частиц МП, отобранных как *манта-тралом*, так и системой погружного насоса [Tamminga et al., 2019].

Отбор проб может осуществляться без концентрирования в поверхностном микрослое (*surface micro layer, SML*), толщина которого может достигать 50–60 мкм [Ng, Obbart, 2006] или 150–400 мкм [Song et al., 2014; Cunliffe, Wurl, 2014]. Техника отбора состоит в опускании металлического сита или другого плоского предмета известной площади на поверхность воды, при этом тонкий слой жидкости задерживается на предмете за счёт поверхностного натяжения, а затем переносится в сосуд для сбора проб. В простейшем случае для этого используются металлические сита (рис. 13.1.2*a, б*).

В работах [Song et al., 2014; Cunliffe, Wurl, 2014] применялись сита из нержавеющей стали диаметром 20 см с размером ячеи 2 мм. При пробоотборе сетка слегка касалась водной поверхности 100 раз, общая площадь составляла 3.14 м² на одну пробу. Вода из ячеек сетки сливалась в лоток из нержавеющей стали, откуда переносилась в ёмкости для хранения. При этом общий объём пробы был от 2.2 до 2.8 литра. При данном способе отбора используются простые малогабаритные инструменты, что позволяет проводить пробоотбор при скорости ветра до 6.6 м/с. Пробы содержат малое количество биогенных веществ, что облегчает и ускоряет процесс сортировки образцов. Выборка микропластика размером 1–1000 мкм даёт весьма хорошие и точные результаты, без занижения количества частиц. Важно, что число микрочастиц может быть представлено в разных единицах измерения: с площади водной поверхности (частиц/м²) и из объёма (частиц/м³). Однако в процессе пробоотбора теряются частицы миллиметрового диапазона (1–5 мм), особенно такие, как XPS/EPS. Другим недостатком является то, что площадь обследованной морской поверхности и объём воды, собранной в образцах этим методом, намного меньше, чем достигается в выборках нейстонной сетью [Song et al., 2014].



Рис. 13.1.2. Примеры приспособлений для отбора из поверхностного микрослоя: *a*, *б* – рамка и металлическое сито для касания поверхности воды; *в* – схематичное изображение *rotating drum sampler (RDS)* – пробоотборника с вращающимся барабаном большого объёма (источник URL: *http://www.sccwrp.org/homepage/PhotoGallery.aspx?category=Sea%20Surface%20Microlayer%20Sampling*)

Частично решить эту проблему можно при использовании прибора под названием rotating drum sampler (RDS) – пробоотборника с вращающимся барабаном большого объёма, который был разработан для механизации и ускорения отбора проб из поверхностного микрослоя [Hardy et al., 1988; Daumas et al., 1976; Gladyshev, 2002; Hunter, Liss, 1981; Carlson, et al., 1988; Harvey, Burzell, 1972; Wurl, Obbard, 2005]. Существуют различные модификации этого прибора с некоторыми техническими особенностями (рис. 13.1.2*в*). Он представляет собой устройство, содержащее цилиндры с диаметрами 38–46 см и длиной 60–61 см. Кроме керамики, они покрыты гидрофильным и гидрофорбным тефлоном и РVC. Скорость вращения от 9 до 16 об/мин, и скиммеры движутся со скоростью около 1 км/ч. Толщина поверхностного микрослоя при отборе порядка 10-80 мкм. Метод вращающегося барабана наиболее эффективен для отбора в верхнем микрослое: за 3 мин можно отобрать до 1 л [Gladyshev, 2002]. В другой модификации он представляет собой стеклянный барабан диаметром 300 и длинной 500 мм, вращающийся со скоростью 7–8 оборотов в минуту, установленный на катамаране. Данный инструмент позволяет отбирать пробы воды за счёт действия силы поверхностного натяжения на глубину 50-60 мкм общим объёмом до 10 л за одну операцию. Остальные части прибора изготавливаются из нержавеющей стали, анодированного алюминия и тефлона [Ng, Obbard, 2006]. Также применяется усовершенствованная система отбора поверхностного микрослоя, основанная на идее работы пробоотборника с вращающимся барабаном – Multiple Use Microlayer Sampler (MUMS) [Cincinelli et al., 2001].

Пример другого подхода к отбору проб приведён в работах [Song et al., 2014; Ryan et al., 2020], где для пробоотбора с поверхности воды использовалось пластиковое ведро диаметром 20 см, при этом отбор осуществлялся в верхнем 20 см слое [Song et al., 2014], или металлическое ведро [Ryan et al., 2020]. Сонг с соавторами [Song et al., 2014] указывают, что с помощью ведра отбирались полнообъёмные пробы общим объёмом 100 л каждая, которые хранились в 20 л пластиковых контейнерах, кроме этого, другие 100 л воды фильтровались с помощью ручной сетки с размером ячеи 50 мкм прямо на борту судна. Авторами показано, что фильтрование на борту судна с применением ручной сети позволяет использовать меньший размер ячеек – 50 против 330 мкм у нейстонной сети, одновременно уменьшая объём отфильтрованной воды, однако при этом всё равно происходит потеря информации о частицах меньших, чем размер ячеи сетки. Поэтому такой способ можно рекомендовать при проведении точечного отбора проб воды на содержание мелких фракций МП [Song et al., 2014] либо на малых замкнутых акваториях, например бухтах или портах, где применение тралов затруднительно, однако в этом случае размер ячеи при ручной выборке и для нейстонных сетей должен быть идентичным. Совсем другой подход был применён Райан с соавторами [Ryan et al., 2020], которые досконально изучили влияние размера ячеи сетки для фильтрации полнообъёмных проб образцов воды на количество собранных волокон (работы во время Антарктической кругосветной экспедиции и в Средиземном море в 2017 г.). Пробы воды из 12–15 л металлических вёдер и из системы забортной воды проливали через фильтры с ячейками 0.7-63 мкм, и анализ показал, что концентрация волокон увеличивалась с уменьшением размера ячеек: фильтры 20 мкм отбирали на 41% больше волокон, чем фильтры 63 мкм, а фильтры 0.7 мкм отбирали на 44% больше волокон, чем фильтры 25 мкм, но размер ячеек (20–

63 мкм) мало влиял на размер удерживаемых волокон. При этом оказалось, что на поверхности моря микроволокон в среднем в 2.5 раза больше, чем в пробе воды на глубине 5 м. В результате чего было предложено при отборе проб на микроволокна использовать комбинацию фильтров <1 мкм и 20–25 мкм, с повторными отборами [Ryan et al., 2020].

Пробы из водного столба

В основном используются сети для зоопланктона [Carpenter et al., 1972; Doyle et al., 2011; Lattin, 2004; Moore et al., 2005; Frias et al., 2014; Gorokhova, 2015; Isobe et al., 2017], например планктонная сеть WP-2 [Moore et al., 2005; Frias et al., 2014; Gorokhova, 2015], многоуровневый трал, способный отбирать пробы воды от 0 до 5 м [Reisser et al., 2015], Continuous plankton recorder (CPR) [Reid et al., 2003; Thompson et al., 2004], Longhurst Hardy Plankton Recorder (Pro-LHPR) [Frias et al., 2014], лучевой трал (или эпибентические сани) для сбора бентосных организмов (epibenthic sled) [Lattin et al., 2004; Moore et al., 2005], управляемо закрывающийся трал [Kukulka et al., 2012], различные погружные насосы [Zobkov et al., 2019; Ng, Obbard, 2006; Zhao et al., 2014; Zhao et al., 2015b; Setälä et al., 2016], иногда – система забора забортной воды исследовательского судна [Desforges et al., 2014; Lusher et al., 2014, 2015; Lenz et al., 2015; Enders et al., 2015; Ryan et al., 2020]. Для отбора полнообъёмных проб также применяются батометры, например батометры Нискина [Bagaev et al., 2017; Bagaev et al., 2018; von Friesen et al., 2020], интегрирующий пробоотборник воды *IWS (HYDRO-*BIOS) [Tamminga et al., 2018]. В различных исследованиях пробы воды отбирались из водной толщи разными способами с глубин от одного до нескольких сотен метров (например, до 212 м) [Hidalgo-Ruz et al., 2012; Ng, Obbard, 2006; Doyle et al., 2011; Moore et al., 2005; Reisser et al., 2015; Kukulka et al., 2012; Cózar et al., 2014; Bagaev et al., 2017; Bagaev et al., 2018].

Отбор проб с поверхности и до некоторой глубины (1–5 м) может осуществляться и модифицированными многоуровневыми тралами, когда отбор происходит одновременно в отдельные секции-тралы высотой (или шагом), например, 0.3–0.5 м, последовательно соединённые жёсткой вертикальной рамой. В частности, в работе [Reisser et al., 2015] описан такой многоуровневый трал высотой 5.5 м, состоящий из 11 секций-каркасов, каждый из которых размером 0.3×0.5 м (ширина×высота входного отверстия) с тралом из сетки из полиэстера (150 мкм) длиной 2.1 м. Буксировка такой рамы производится из 8 опорных буксировочных точек, обеспечивая её устойчивость и перпендикулярное положение относительно поверхности моря, при этом верхняя сетка полностью находится под средней линией раздела вода–воздух, а длительность буксировки составляет от ~60 мин, при движении судна со скоростью 1–1.9 узлов [Reisser et al., 2015]. С различными типами нейстонных/планктонных сетей и катамаранов можно подробно ознакомиться в обзоре Канлифф и Вурл [Cunliffe, Wurl, 2014] (рис. 13.1.3).



Рис. 13.1.3. Пример многоуровнего трала

Планктонный perucmpamop непрерывного действия (Continuous plankton recorder (CPR)) представляет собой погружаемый в воду прибор с шёлковым экраном, при этом экран постепенно перематывается между двумя барабанами, так что его натянутая свободная поверхность экспонируется в набегающем потоке воды. Барабаны приводятся в движение механическим устройством, работающим за счёт энергии потока воды [Thompson et al., 2004].

Лучевой трал – приспособление в виде металлической конструкции, движущейся по дну, с закреплённой на ней сетью (например, длиной 1 м [Lattin et al., 2004]), фильтрующей воду в придонном горизонте. В основном они применяются для отбора проб бентосных организмов.

Круглые зоопланктонные cemu (bongo-nets) используются для отбора проб из толщи воды; обычно имеют площадь входного сечения в пределах 0.3–1.58 м² [Carpenter et al., 1972; Doyle et al., 2011; Gorokhova, 2015; Kroon et al., 2018] и длину сети до 3 м [Lattin et al., 2004; Kroon et al., 2018].

Отбор воды на содержание микропластика через *систему забора забортной воды* обычно производится с глубины 3–6 м во время движения исследовательского судна [Desforges et al., 2014; Lusher et al., 2014; Ryan et al., 2020]. В систему установлен измеритель расхода, по показаниям которого с учётом известного времени отбора (10–20 мин) определяется объём отфильтрованной воды. На входе в систему забора забортной воды устанавливается сетка, например, с размером ячеи 5 мм [Desforges et al., 2014], отсекающая крупные частицы и биоту. Поток забортной воды направляется на каскад сит с ячеёй 250, 125, 62.5 мкм [Desforges et al., 2014], и затем материал, задержанный каскадом из сит, смывается морской водой в стеклянные ёмкости для дальнейшей обработки и хранения. Подробное описание процесса отбора забортной воды также приведено в работе Лушер с соавторами [Lusher et al., 2014]: отбор морской воды производился при непрерывном движении судна с глубины 3 м через первичную сетку с размером ячеи 1 мм, для удаления крупных частиц мусора. Забор морской воды на борт осуществлялся с помощью насоса *Desmi DPV* 6/6 В (1.5 кВт, 50 Гц, скорость потока 6.3 м³/ч, вакуум 0.75 бар). Это вертикальный многоступенчатый центробежный герметичный насос с оптимальным давлением 2 бара и оптимальной производительностью 23.6 л/с. Давление регулируется клапаном регулятора давления и может устанавливаться вручную. Морская вода пропускается под давлением через трубы и шланги из нержавеющей стали, шланги из пищевого РVС, подводящие воду к лаборатории. Образцы собираются с помощью шланга, подключённого непосредственно к системе забортной воды. Морское сито из нержавеющей стали с ячейкой 250 мкм, в простой раме с крышкой, используется для фильтрации взвешенных частиц из известного объёма воды. Расчёт расхода позволяет определить период времени, необходимый для фильтрации известного объёма воды. В качестве стандарта выбран объём 2000 л.

Прибор PLEX (*PLastic EXplorer*) [Zobkov et al., 2019], изготовленный в Атлантическом отделении Института океанологии им. П.П. Ширшова (Калининград), – высокоэффективная пропускная фильтрующая установка, оснащённая фильтрующей сеткой, роторным насосом, впускным и выпускным шлангами (закачка 2–3 м³ морской воды с различных горизонтов), даёт возможность отбирать пробы воды с различных горизонтов, начиная от приповерхностного (~0.5 м) и до 110 м включительно (см. рис. 11.3.1 на с. 264). При этом заглубление заборной головки контролируется через компьютер, к которому подключён датчик глубины. PLEX показал себя как удобный прибор, позволяющий быстро получать исходный материал в виде фильтров с осаждёнными на них взвешенными частицами: после закачки заданного количества воды (2–3 м³) насос останавливается, из пробоотборника достается сетка с пробой. Количество горизонтов на каждой станции технически может быть любым, при соблюдении минимального расстояния между горизонтами, которое определяется амплитудой качки судна на волнах.

Дополнительную информацию о пробоотборе воды с поверхности и из водного столба см. в таблице 13.1П (Приложение).

§ 13.2. Пляжевые отложения

Пробы береговых наносов. В основном отбор проб производится в различных зонах пляжа, при этом выбор конкретного места может значительно влиять на результаты анализа [Bergmann et al., 2015; Galgani et al., 2013; Costa et al., 2011; Ivar do Sul, Costa, 2013; Sharma, 2019; Sartain, 2018; Lots et al., 2017]. Отбор проб (или серия отборов) может проводиться: (1) со всей площади пляжа [OSPAR, 2007; OSPAR, 2010], (2) из нескольких отдельных зон [Haseler et al., 2018; Chubarenko et al., 2020b; Esiukova et al., 2020a], (3) вдоль створа из различных зон пляжа [Haseler et al., 2019; Hengstmann et al., 2018], (4) на линии максимального прилива/заплеска [Sharma, 2019; Sartain, 2018; Sagawa et al., 2018; Esiukova, 2017; Chubarenko et al., 2018a], (5) в канавах или

траншеях позади пляжа [Gregory, 1978]. Количество обследованных песчаных пляжей в рамках одного исследования сильно различается и насчитывает от 1 пляжа [Costa et al., 2010; Cooper, Corcoran, 2010] до 5–300 [Gregory, 1978; Esiukova, 2017; Haseler et al., 2018; Haseler et al., 2019]. В основном в современных работах для получения надежных статистических данных по загрязнению побережья пластиком проводится обследование нескольких пляжей и пляжевых зон [Corcoran et al., 2009; Abu-Hilal, Al-Najjar, 2009; Van et al., 2012; Haseler et al., 2019; Chubarenko et al., 2020b; Esiukova et al., 2020a].

Для отбора проб на содержание пластиковых гранул и фрагментов часто применяются простые приспособления (пинцет, металлическая ложка или совок) [Ashton et al., 2010; Hirai et al., 2011; Cooper, Corcoran, 2010; Sharma, 2019; Sartain, 2018], или частицы пластика просто собирают руками в специальный контейнер или пакет [Mato et al., 2001; Abu-Hilal, 2009; Turner, Holmes, 2009; Sagawa et al., 2018]. Методика отбора также может быть разной. Отбор может осуществляться путём продвижения в одном направлении вдоль береговой линии, при этом материал собирается с помощью ложки или совка. Иногда сбор материала выполняется с некоторой площади, задаваемой специальными рамками [Sharma, 2019; Sartain, 2018; Esiukova, 2017; Haseler et al., 2018; Sagawa et al., 2018]; в ряде случаев применялся стратифицированный (послойный) отбор с использованием специальных трубок [Carson et al., 2011; Claessens, 2011] или граблей [Haseler et al., 2018].

Единицы, в которых измеряется количество пробы, напрямую связаны с инструментами для отбора проб. Там, где применялись рамки и трубки, концентрация рассчитывалась на соответствующую площадь (от 0.0079 до 5 м²) [Hidalgo-Ruz et al., 2012], в других случаях концентрацию пересчитывают на вес пробы, который может составлять от 0.15 до 10 кг [Hidalgo-Ruz et al., 2012], или объём пробы, который варьируется от 0.1 до 8 л [Hidalgo-Ruz et al., 2012]. Отбор может проводиться как с поверхности пляжа [Sartain, 2018; Sharma, 2019], так и на некоторую глубину, достигающую нескольких десятков сантиметров [Ng, Obbard, 2006; Corcoran et al., 2009], однако в большинстве случаев отбор осуществлялся в пределах верхних 5 см осадка [Соорег, Corcoran, 2010; Ismail et al., 2009; Martins, Sobral, 2011]. Пляжи и прибойные зоны берега являются динамичными системами с постоянным или сезонным изменением отложений [Rusch 2000; Huettel, 2000], и мелкий пластик может быть захоронен в массе осадочного материала в периоды его намыва. Поскольку МП (как и частицы органического происхождения) может накапливаться в песке и захораниваться в более глубоких слоях [Galil et al., 1995; Kanehiro et al., 1995], для его отбора желательно применять послойную (стратифицированную) методику, например с использованием трубки [Carson et al., 2011; Claessens, 2011].

Основные особенности методов, учитывающих фрагменты мусора от различной антропогенной деятельности в размерном ряде макро-, мезо-, микрочастиц (метод OSPAR, метод рамок (*Frame-memod*), метод граблей (*Rake-memod*)), следующие.

Методика OSPAR была предложена в 1992 г. и стала первым единым стандартизованным методом мониторинга морского мусора антропогенного происхождения для побережья Северо-Атлантического региона. Таблица стандартного мониторинга включает 11 типов загрязнителей (пластик/полистирол, металл, бумага и картон, дерево, ткань, резина, стекло, керамика, санитарные и медицинские отходы и другое (то, что не вошло в перечень или неясно, к чему относится) [OSPAR, 2010].

Согласно методике OSPAR, пляжи, подходящие для исследования этим методом, должны удовлетворять определённым критериям:

- состоять из песка, гравия или гальки;
- подвергаться воздействию открытого моря в течение года;
- быть доступными для исследователей весь год;

• минимальная длина пляжа вдоль берега должна быть не менее 100 м; по возможности следует предпочитать участки, где длина пляжа более 1 км (рис. 13.2.1).

Мониторинг рекомендуется проводить как минимум на двух 100-метровых участках на одном пляже четыре раза в год (в разные сезоны). Для обеспечения представительности полученных результатов для небольших (порядка 100 м) участков установлен минимум нахождения 100 различных предметов мезо- и макромусора, а для больших (~1 км) участков – минимум 20 предметов большого размера (более 50 см). Мониторинг по методу OSPAR широко используется в Европе, в том числе для побережья Балтийского моря [OSPAR, 2007; OSPAR, 2010; Balčiūnas, Blažauskas, 2014; Haseler et al., 2018; Haseler et al., 2019; Лобчук, 2019; Лобчук, Килесо 2020; Kataržytė et al., 2020], стандартные протоколы могут заполняться как учеными, так и волонтерами. Протоколы заносятся в единую базу OSPAR [OSPAR, 2010].



Рис. 13.2.1. Метод OSPAR на пляжах Балтийского моря

Метод рамок (Frame-method): схема и применение метода на пляжах представлены на рисунке 13.2.2*a*. На выбранном участке ширина пляжа измеряется и делится на три равные части (верхний пляж, средний участок, приливная/прибойная зона), ширина которых зависит от общей ширины пляжа. В каждой части выбираются по три



а



Рис. 13.2.2. Схема и применение метода рамок (*Frame-метод*) на пляжах: *a* – схема отбора проб; *б*, *в* – применение метода согласно [Haseler et al., 2018]

области отбора проб (квадраты). Верхний пляж – это зона пляжа, которая расположена как можно ближе к дюнам, скалам и т.д. – квадраты 1–3; в центре пляжа – квадраты 4-6; в приливной зоне вблизи уреза – квадраты 7-9. Каждый квадрат имеет площадь 1 м². Расстояние между квадратами вдоль берега внутри каждой зоны составляет 8 м. Каждый квадрат составлен из двух деревянных рамок площадью по 0.5 м². Осадки из всех квадратов исследуются до глубины 30 мм. Здесь важно не смешивать разные слои осадка. Для обеспечения выборки верхнего 30 мм слоя осадка на шейке ручки шпателя наносится метка, а рамы вдавливаются в осадок до необходимой глубины. Осадок отбирается шпателем и затем распределяется на сите с ячейкой 2 мм, которое находится над ведром, заполненным морской водой (рис. 13.2.26). Сито встряхивают в воде до полного удаления всех частиц менее 2 мм. Здесь важно убедиться, что материал не теряется и не вытекает через край сита. Оставшийся на сите материал визуально анализируется (рис. 13.2.2*в*), и все предполагаемые частицы морского мусора помещаются в маркированные (в соответствии с номером квадрата, из которого был взят осадок) прозрачные пакеты. Оставшийся природный и органический материал удаляется из сита [Haseler et al., 2018].

Метод граблей (Rake-метод) охватывает всю ширину сухой части пляжа между морем и полосой растительности (основания клифа и дюн с травой, деревьями и кустарниками) (рис. 13.2.3а). Начиная от моря делается разметка пляжа с помощью маркеров-флажков – на отрезки/сегменты длиной 5 м. В зависимости от ширины пляжа это даёт разное количество сегментов. Из-за разной ширины пляжей последний сегмент (у границы растительности, основания клифов и т.д.), возможно, будет меньше 5 м. Работа граблями начинается в полосе 1 в сегменте 1 (S1), затем следуют S2, S3 и т.д. Просеянная площадь сегмента составляет примерно 2.5 м², за исключением последних сегментов, которые могут иметь меньшую площадь из-за более короткой длины участка (рис. 13.2.3а). Все фрагменты мусора, найденные на просеянном участке, упаковываются в отдельный пластиковый пакет с маркировкой соответствующим номером сегмента S1, S2, S3 и т.д. и информацией об используемом размере ячейки граблей (2 мм в исследованиях Хаслера с соавторами [Haseler et al., 2018]). Минимальная площадь поверхности (суммарная площадь всех сегментов), которую просеивают за одно обследование выбранного участка пляжа, – 50 м². Если площадь всех сегментов в полосе 1 менее 50 м², то требуется ещё одна или несколько полос (полоса 2, полоса 3 и т.д.). Увеличить количество полос необходимо также, если не будет достигнут минимальный предел из 20 найденных фрагментов мусора. Для метода граблей 20 предметов оцениваются как минимальная граница для применения матричной методики подсчёта (Matrix Scoring Technique согласно [Tudor, Williams, 2004]) для определения источников мусора. Полосы граничат непосредственно друг с другом, и вся область просеивается постепенно: один сегмент за другим (S1, S2, S3 и т.д.). Работа завершается при условии достижения площади 50 м², если найдено не менее 20 предметов мусора. Величина заглубления граблей в песок точно не измеряется, однако исходя из многочисленных исследований показано, что она составляет около 30-50 мм [Haseler et al., 2018].

В части IV данного издания предлагаем более подробно ознакомиться с использованием методов OSPAR, RAKE и FRAME (глава 10, § 10.1–10.5) для побережий Балтийского моря.



а





Рис. 13.2.3. Схема и применение метода граблей (*Rake-метод*) на пляжах: *a* – схема отбора проб (согласно [Haseler et al., 2018]); *б* – вид и размеры сегмента; *в* – процесс отбора проб, *г* – визуальный анализ отобранного материала (*фото Е.Е. Есюковой*)

И наконец, упомянем новую методику обследования состояния песчаных пляжей Балтийского моря на предмет загрязнения остатками геосинтетических материалов [Есюкова и др., 2018а; Esiukova et al., 2018], рассмотренную в § 10.9: методика сплошного визуального сканирования [Есюкова и др., 2018б] для отбора и учёта остатков геосинтетических материалов при обследовании пляжевой полосы (мега-, макро-, мезофрагментов геосинтетики). Выборочно-площадные методики типа OSPAR, JRC, UNEP/ IOC и др. не подходят для оценки степени загрязнения из-за очень неравномерного распределения остатков геосинтетики на пляже. Согласно предложенной методике сплошного визуального сканирования требуется проход наблюдателей вдоль всего побережья. Пляж делится на зоны (полосы) вдоль уреза моря. Наблюдатели (2–4 человека, в зависимости от ширины пляжа и количества зон) распределяются по всей ширине пляжа – от уреза до авандюны или клифа, при этом каждый продвигается вдоль своей зоны, визуально её осматривает так, чтобы захватить и край соседней зоны – для полного сканирования всего пляжа (рис. 10.9.2ВК). Подробное описание методики приведено в § 10.9.

Дополнительную информацию о пробоотборе пляжевых отложений см. в таблице 13.2П (Приложение).

§ 13.3. Донные отложения

Пробы донных отложений. Процедуры отбора проб донных отложений на содержание частиц МП [Lorenz et al., 2019; Wu et al., 2019; Li et al., 2020; Peng et al., 2017; Zhu et al., 2018; Bergmann et al., 2017] аналогичны операциям, выполняемым при отборе донных осадков для определения их химического состава и биологических включений (рис. 13.3.1). Отбор проб осуществляется с помощью дночерпателей (Экмана-Берджа, Ван Вина, Петерсона, Смита-Макинтайра) [Browne et al., 2011; Claessens et al., 2011; Thompson et al., 2004; Zobkov, Esiukova, 2017b; Sagawa et al., 2018], бокс-кореров [Zhang et al., 2019], донного трала [Van Cauwenberghe et al., 2013a; Zobkov, Esiukova, 2017a,b], многоконтейнерных пробоотборников [Bergmann et al., 2017; Coppock et al., 2017], гравитационных и поршневых пробоотборников [Kanhai et al., 2019], трубок-пробоотборников [Matsuguma et al., 2017; Alomar et al., 2016] или стратометра [Van Cauwenberghe et al., 2013b]. Поскольку МП находится в среде в виде отдельных частиц, его распределение в донных отложениях может быть сильно



Рис. 13.3.1. Приборы для отбора донных отложений: *а* – бокс-корер; *б* – мультикорер Mini Muc; *в* – дночерпатель «Океан-0.1»; *г* – дночерпатель Ван Вина

неравномерным. Поэтому при применении приспособлений точечного отбора, таких как дночерпатель или стратометр, обычно выполняется несколько итераций забора грунта для формирования одной пробы. Особенно это актуально, если используются пробоотборники небольшого объёма.

Так, при отборе проб в морских впадинах Ван Каувенберге с соавторами [Van Cauwenberghe et al., 2013b] использовали стратометр. Пробы отбирались на площади 25 см², после чего колонки разрезались на слои толщиной 1 см. Затем самый верхний слой растворялся в воде и просеивался через каскад сит с размером ячеи 1 и 0.35 мм. Фракция, оставшаяся на втором сите, подвергалась плотностной флотации в растворе NaI. Полученный раствор переносился в центрифугу, где происходило разделение на тяжёлые и лёгкие фракции, после чего верхний слой, содержащий частицы МП, был отфильтрован с помощью вакуумной фильтрующей установки. Как показано в этом примере, МП обычно отделяется от флотирующего раствора путём вакуумной фильтрации или под действием силы тяжести.

Дополнительную информацию о пробоотборе донных отложений см. в таблице 13.3П (Приложение).

Дополнительную информацию о пробоотборе биоты на содержание МП см. в таблице 13.4П (Приложение).

Глава 14

ЭТАПЫ И МЕТОДИКИ ЭКСТРАКЦИИ ЧАСТИЦ МИКРОПЛАСТИКА ИЗ ПРОБ

§ 14.1. Консервация, хранение проб

Неправильное хранение проб может спровоцировать изменение гранулометрического состава МП в результате частичного разрушения частиц пластика и, как следствие, невозможность их обнаружения доступными методами. Поэтому при хранении и транспортировке проб желательно использовать процедуры, позволяющие сохранить МП в том виде, в котором он был извлечён из окружающей среды [Rocha-Santos, Duarte, 2017].

Основные способы хранения и консервации проб до лабораторного анализа: (1) в темноте (по возможности при температуре 4°С независимо от их материала) [Desforges et al., 2014; Rocha-Santos, Duarte, 2017], (2) замораживание (при температуре до -20°С) проб донных отложений, фильтров концентрированных проб воды или кернов льда [Rocha-Santos, Duarte, 2017; Mu et al., 2019a; Lusher et al., 2015; Peeken et al., 2018; Kanhai et al., 2019], (3) использование различных фиксационных растворов (этанол, DESS, 4–5% раствор формалина, 5–10% раствор HCl) [Rocha-Santos, Duarte, 2017; Desforges et al., 2014; Lusher et al., 2015; Kroon et al., 2018; Mu et al., 2019a; Tamminga et al., 2019], (4) совмещение добавки фиксационного раствора с хранением при температуре 4°C [Desforges et al., 2014], (5) высушивание при комнатной температуре и хранение в темноте [Esiukova, 2017].

Так, например, при отборе проб с поверхности воды манта-тралом и погружным насосом на озере Толленсе (Германия) [Tamminga et al., 2019] собранные образцы взвеси из (1) концентратора манта-трала и (2) сит погружного насоса переносились в темные стеклянные банки, предварительно промытые водой Milli-Q. Образцы взвеси фиксировались (1) 10 мл HCl (37%) и (2) 1 мл HCl (37%), помещались на хранение в холодильник.

Во время исследований в Беринговом и Чукотском морях, в СЗ части Тихого океана [Mu et al., 2019а] отбор проб с поверхности воды осуществлялся манта-тралом. Из концентратора манта-трала каждый собранный образец взвеси переносили в колбу 250 мл (промывая дистиллированной водой) и хранили в формалине (конечная концентрация 4%). Далее производился пролив образца через стальное сито 0.3 мм и перенос в предварительно взвешенный стеклянный стакан объёмом 500 мл. Образец сушился в печи при 60°С в течение 24 ч. После процесса окисления / сепарации полученные фильтры (поры 0.7 мкм, Ø47 мм) хранились в накрытых чашках Петри в холодильнике при -20°С.

В процессе исследования в Северном Ледовитом океане [Lusher et al., 2015] отбор проб проводился с поверхности воды манта-тралом и насосом системы забора забортной воды с глубины 6 м. Собранные образцы взвеси из концентратора манта-трала смывались на сито (200 мкм), собирались в большую ёмкость и хранились в формалине (4%). Из сит насоса взвесь смывалась на сито из нержавеющей стали (250 мкм), и частицы на сите ресуспендировали чистой водой, проводилась вакуумная фильтрация на фильтры (GF/C Ø47 мм). Фильтры складывали и помещали в пробирки Эппендорфа, маркировали и хранили в холодильнике при -20°С.

В работе [Zhang et al., 2019] при исследованиях загрязнения донных отложений в Жёлтом и Восточно-Китайском морях при отборе проб бокс-корером поднятые на поверхность образцы осторожно перекладывали в бутыли HDPE (бутыли предварительно промыты водой Milli-Q) и хранили при комнатной температуре. Далее образцы для сушки отбирались чистыми ложками из нержавеющей стали, сушились при 70°С в течение 24 ч до постоянного веса. Для дальнейшего анализа в стеклянные стаканы отбиралось по 100 г сухого образца.

В исследованиях загрязнения МП донных отложений в Арктике [Bergmann et al., 2017] верхние 5 см (3–6 кернов из видеоуправляемого многоконтейнерного пробоотборника) нарезались металлическим шпателем, замораживались в оловянной фольге. Далее осадки всех кернов каждой станции размораживали, объединяли, гомогенизировали, взвешивали (три подвыборки из каждого образца) и сушили при 60°С, после чего опять взвешивали. Поле экстракции, используя MPSS, полученные образцы МП очищались в ультразвуковой ванне в течение 1–5 мин с дальнейшим хранением МП в стеклянных колбах в воде Milli-Q.

При исследованиях в Индийском океане поверхностного и подповерхностного слоя [Kroon et al., 2018] с использованием нейстонного трала на раме (для поверхности) и нейстонной круглой рамы (для глубины 5–10 м) взвесь из концентратора фильтровали через сито (350 мкм) и смывали во флаконы 50 мл из PP с завинчивающейся крышкой из HDPE, хранили в этаноле с концентрацией 70% (EtOH с отфильтрованной через фильтры с ячейкой 5 мкм опреснённой морской водой). После рейса (восемь дней) образцы разбавляли отфильтрованной (через фильтры 5 мкм) опреснённой морской водой до концентрации <24% EtOH и перевозили в лабораторию. Согласно [Courtene-Jones et al., 2017] хранение в 70% растворе EtOH в течение 7 дней не влияет на размер, форму, цвет или полимер МП.

Во время исследований [Setälä et al., 2016] в Финском заливе использовался манта-трал. После траления он обмывался морской водой и из концентратора делался смыв в чистую банку. Крупные органические частицы удалялись вручную пинцетом и промывались над банкой. Банка закрывается крышкой. Вслед за этим производится концентрирование образца: фильтрация через фильтр 300 мкм (нейлон), и каждый фильтр помещается в чистую чашку Петри. Образцы сушатся при 60°С до сухого состояния.

При исследованиях морского льда [Peeken et al., 2018] в Арктических морях, в Северном Ледовитом океане, керны выпиливались трубкой-буром, переносились в пакеты (плёнка-рукав LDPE) и хранились при -20°С. Далее каждый керн чистили теркой, промывали водой Milli-Q и распиливали медицинской пилой. Затем взвешивали каждый слой-горизонт (10–35 см) и плавили в стеклянных банках при комнатной температуре. Концентрирование образцов проводилось на фильтрах Anodisc (Ø47 мм, 0.2 мкм). Потом образцы обрабатывались H_2O_2 (30%, отфильтрована через фильтр 0.2 мкм) и осуществлялась фильтрация талой воды. Необходимо налить H_2O_2 (40 мл) на фильтр и выдержать при комнатной температуре в течение ночи, потом слить H_2O_2 , промыть фильтры (750 мл воды Milli-Q) и фильтровальную воронку этанолом (30%, отфильтровано через фильтр 0.2 мкм) для удаления прилипшего материала (при уменьшении поверхностного натяжения). Подготовленные фильтры помещались в стеклянные чашки Петри и сушились при 30–40°С в сушильном шкафу в течение ночи.

При исследовании донных отложений в Центральном бассейне Арктики [Kanhai et al., 2019] поднятые на поверхность керны (из гравитационного и поршневого пробоотборников) были разделены в продольном направлении и завёрнуты в плёнку (PE), доставлены в лабораторию. Половина керна была очищена (скребком из PP), проведено визуальное описание литостратиграфических свойств, измерение предела прочности, pH осадка, отобраны образцы для палеомагнитных измерений. Осуществлён отбор 10 см³ осадка из верхних 2 см рабочей половины каждого керна лопаткой из PP, образцы помещены в чистые маркированные пакеты (PE). Хранение в морозильной камере при –20°С. Далее образцы были разморожены, помещены в закрытые лотки из алюминиевой фольги и просушены в печи при 60°С в течение ~96 ч.

Дополнительную информацию о методах консервации и хранения проб см. в таблице 14.1П (Приложение).

§ 14.2. Контроль качества

Во время пробоотбора и анализа рекомендуется использовать хлопковую одежду для предотвращения загрязнения пробы синтетическими волокнами [Browne et al., 2011; Remy et al., 2015; Zhang et al., 2019; Tamminga et al., 2019]. В связи с высокой физико-химической стойкостью применение пластиковой лабораторной посуды, пластиковых сетей и приборов вошло в повседневную практику пробоотбора, хранения и обработки проб, в том числе и при отборе проб МП [Song et al., 2014; Fries et al., 2013; Song et al., 2015; Masura et al., 2015; Morét-Ferguson et al., 2010; Norén, 2007; Remy et al., 2015; Obbard et al., 2014; Talvitie et al., 2015; Graca et al., 2017; Mu et al., 2019a,b; von Friesen et al., 2020]. Целесообразно заменять потенциальные источники пластикового загрязнения (пластиковую лабораторную посуду, пластиковые сита и приборы) на металлические либо стеклянные изделия [Browne et al., 2011; Lusher et al., 2015; Zhang et al., 2019], однако в случае сетей и некоторых других инструментов такую замену произвести технически невозможно. При использовании пластиковой посуды для хранения образцов контролировать загрязнение холостыми пробами обязательно [Song et al., 2014; Zhang et al., 2019]. Загрязнение проб может быть вызвано плохой очисткой воздуха в лаборатории, частицами рабочей одежды из синтетических тканей [Browne et al., 2011; Remy et al., 2015; Frias et al., 2010; Lusher et al., 2015], плохой очисткой инструмента, неплотно закрытыми контейнерами с пробами [Thompson et al., 2004; Ng, Obbard, 2006; Reddy et al., 2006], фрагментами краски, отколотыми с борта судна пробоотборниками, или частицами от пластиковых манта-тралов и нейстонных сетей [Hidalgo-Ruz et al., 2012; Cole et al., 2014].

Всегда необходимо проводить холостые пробы для контроля возможного внешнего загрязнения [Noren, 2007; Zhang et al., 2019; Setälä et al., 2016; Mu et al., 2019]. Например, как сообщается в работе [Van Cauwenberghe et al., 2013b], для предотвращения загрязнения проб частицами и волокнами МП (возможно, содержащимися в воздухе) в процессе экстракции использовали инструменты, предварительно промытые отфильтрованной деионизованной водой, в чистом лабораторном шкафу. Материалы, взаимодействующие с пробой во время экстракции, например ёмкости, для предупреждения потери части пробы повторно промывались, а слив фильтровался и анализировался. В частности, в работе [Song et al., 2014] для установления возможных путей загрязнения проб от пластиковых бутылей, в которые собирались пробы морской воды, применялись холостые пробы в виде 2 л дистиллированной воды каждая, которые были залиты в аналогичные бутыли из PE, а затем слитые контрольные холостые пробы воды фильтровались и анализировались аналогично морским пробам.

Повышенный контроль качества отмечен Му с соавторами [Mu et al., 2019а]. Перед началом траления манта-трала сеть снаружи обмывается природной морской водой, а смытая вода в конце трала собирается в концентратор в виде холостой пробы. В лаборатории проводились контрольные холостые прогоны во время лабораторных анализов и процессов обработки и брались пробы на загрязнения воздуха. Точность и аккуратность при проведении аналитических методов были также проверены путём добавления известного количества частиц РР и РЕ [Mu et al., 2019b]. Чтобы определить, было ли в лаборатории какое-либо воздушное загрязнение, чистые чашки Петри с фильтровальной бумагой оставляли на экспозицию на воздухе во время процесса фильтрации воды. Дистиллированную воду пропускали через чистую фильтровальную бумагу GF/C (поры 0.7 мкм, Ø47 мм) для определения потенциального загрязнения из воды при контакте с образцом. Стандартное оборудование не из пластика (стекло/металл) использовалось везде, где это было возможно. Перед применением всё оборудование промывается дистиллированной водой и проверяется под микроскопом [Courtene-Jones et al., 2017].

Приведем ещё несколько примеров. Так, в работе [Tamminga et al., 2019] говорится о том, что образцы в течение всех подготовительных и промежуточных работ и манипуляций всё время укрывали. Всегда использовали лабораторные халаты из натуральных материалов (из хлопка). Применяли очиститель воздуха (Philips, AC3256), и перед каждым этапом анализа воздух в лаборатории подвергался очистке. При работе использовалась вода Milli-Q. Во всех случаях проводились контрольные холостые прогоны и пробы во время лабораторных анализов и процессов обработки. При холостых пробах учитывалось количество внешних загрязнений (волокна, частицы), и выявленное количество загрязнений вычиталось из полученных данных из образца. Чжан с соавторами [Zhang et al., 2019] отметили, что при работе с образцами применялась одежда из хлопка и перчатки без полимеров, а все инструменты промывали водой Milli-Q и высушивали перед экспериментами. Обязательны холостые пробы и проверка на фоновое загрязнение (воздух, одежда, инструменты для отбора проб, сосуды и т.д.). Проводилась экспозиция на внешнее загрязнение: на 2, 5 и 10 недель на весь объём лабораторных работ. Процесс экстракции осуществлялся в чистом вытяжном шкафу. Дополнительно проводился контроль загрязнения от фильтров из нитроцеллюлозы.

В работе [Lusher et al., 2015] отмечено, что все стеклянные сосуды промывали кислотой и предварительно отфильтрованной морской водой (до и после использования). Все расходные материалы брались непосредственно из упаковки и считались стерильными. Промытые отфильтрованной водой образцы и оборудование укрывали. Перед применением проводился анализ фильтров на загрязнение. Обязательны контрольные холостые прогоны и пробы во время лабораторных анализов и процессов обработки. После вакуумной фильтрации на фильтрах GF/C проводился анализ на загрязнение под стереомикроскопом. Всегда использовались средства индивидуальной защиты, лабораторные халаты и перчатки. В работе [Von Friesen et al., 2020] указано, что отбор придонных образцов воды осуществлялся на расстоянии не ближе 10 м до дна. Сборные контейнеры (белые пластиковые канистры, 4 л), крышки и трубки предварительно промыты отфильтрованной морской водой (GF/F, 0.7 мкм), с последующей промывкой (трижды) водой образца. При фильтрации открытые поверхности воды (в металлической воронке) и другое оборудование были покрыты новой алюминиевой фольгой. Куски льда сразу же помещали в предварительно промытые (три раза, фильтрованной морской водой, GF/F, 0.7 мкм) в пластиковые ведра (белого и тёмно-синего цвета) и оставляли для оттаивания, накрытые чистой алюминиевой фольгой. В работе [Kanhai et al., 2019] указано, что всегда ведется учёт всех пластиковых материалов, которые контактировали с образцами донных отложений во время сбора и обработки. Так, при отборе образцов на борту судна не осуществлялось тестирование на воздушное загрязнение, но в лаборатории была проведена экспозиция фильтровальной бумаги в чашках Петри во время обработки образцов и холостые прогоны без образцов. В обязательном порядке использовались лабораторные халаты и перчатки во время обработки образца, промывание всех стеклянных стаканов и колб раствором азотной кислоты (6%) и очищенной водой.

Дополнительную информацию о методах контроля качества см. в таблице 14.2П (Приложение).

§ 14.3. Пробоподготовка, основные этапы экстракции частиц микропластика

Лабораторные методы NOAA (Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48) [Masura et al., 2015] рекомендованы для количественного анализа МП в морской среде – в воде и отложениях – (программа исследования морского мусора NOAA). Данное руководство является одним из первых методических документов, предлагающих пошаговую методику анализа МП в морской среде. Значительным преимуществом предлагаемой методики является использование однообразных процедур для анализа как проб воды, так и донных и пляжевых отложений, что позволяет получать сравнимые между собой результаты, делать выводы о потоках вещества между различными морскими зонами. Методика имеет три раздела, в каждом из которых описывается порядок действий при анализе пробы соответствующего состава (проба воды, песка или донных отложений), необходимые для этого инструменты и реактивы. Но данная методика в предлагаемом авторами виде может с успехом применяться для анализа пластиковых гранул с удельной плотность не выше 1.2 г/см³ размером от 0.3 до 5 мм в диаметре, в то время как концентрация волокон, частиц неправильной формы и материала с удельной плотность выше 1.2 г/ см³ может значительно занижаться. Для более точной оценки концентраций данных форм пластика рекомендована доработка методики [Зобков, Есюкова, 2018].

Лабораторная обработка проб и последующая сортировка МП необходима для проб, отобранных из водного столба и концентрированных проб воды. Можно выделить четыре основных этапа такой подготовки (см. табл. 14.4П (Приложение)): (1) плотностное разделение, (2) фильтрация, (3) просеивание, (4) очистка проб от органического материала [Masura et al., 2015; Зобков, Есюкова, 2018]. Все они направлены на отделение частиц микропластика от основного материала пробы (воды, донных или пляжевых отложений) и внешнего (органического) загрязнения. Приведем некоторые примеры использования приборов и оборудования для экстракции МП (см. табл. 14.3П).

Практически всеми исследователями поднимается вопрос о необходимости разработки стандартизованных методик. Несмотря на то, что первые шаги в этом направлении уже сделаны [Masura et al., 2015], в целом на сегодняшний день эта проблема остается нерешённой.

Плотностное разделение

Удельная плотность большинства пластиков находится в пределах от 0.8 до 1.70 г/см³ (максимальный диапазон – от < 0.05 г/см³ (XPS / EPS) вплоть до 2.1–2.3 г/см³ (PTFE) [Chubarenko et al., 2016; Chubarenko et al., 2018а]. Плотность песка и других отложений обычно составляет 2.65 г/см³ [Camenen, 2007; Rocha-Santos, Duarte, 2015; Chubarenko et al., 2016; Chubarenko et al., 2018b]. Это различие используется для отделения сравнительно лёгких пластиков от более тяжёлых частиц грунта путём помещения

пробы в насыщенный солевой раствор и его перемешивания в течение некоторого промежутка времени. После перемешивания песок и донные отложения быстро осаждаются, в то время как более лёгкие частицы (в том числе пластиковые) остаются во взвешенном состоянии или всплывают на поверхность раствора [Maes et al., 2017].

Затем всплывшие на поверхность частицы собираются для дальнейшей обработки. В качестве раствора для флотирования используют: пресную или водопроводную воду [McDermid, McMullen, 2004; Zurcher, 2009], морскую воду [Kusui, Noda, 2003; Browne et al., 2011; Costa et al., 2010; Ivar do Sul et al., 2009], концентрированный раствор хлорида натрия NaCl (с плотностью 1.2 г/см³) [Thompson et al., 2004; Kroon et al., 2018; Coppock et al., 2017], хлорид кальция CaCl₂ (1.30–1.35 г/см³) [Stolte et al., 2015], бромид натрия NaBr (1.37 г/см³) [Quinn et al., 2017], поливольфрамат натрия (1.4 г/см³) (Corcoran et al., 2009; Zhao et al., 2015а), метавольфрамат лития (1.62 г/см³) [Masura et al., 2015], хлорид цинка ZnCl₂ (1.5–1.7 г/см³) [Imhoff et al., 2012; Liebezeit, Dubaish, 2012; Zobkov, Esiukova, 2017a,b; Esiukova, 2017; Chubarenko et al., 2018а; Maes et al., 2017; Coppock et al., 2017], бромид цинка ZnBr₂ (1.71 г/см³) [Quinn et al., 2017], иодид натрия NaI (1.6–1.8 г/см³) [Van Cauwenberghe et al., 2013b; Claessens et al., 2013; Dekiff et al., 2014; Nuelle et al., 2014] и др. (см. обзоры [Prata et al., 2019; Li et al., 2018; Renner et al., 2018]) (табл. 14.3.2, рис. 14.3.1).

Лёгкие и вспененные пластики, плотность которых менее 1 г/см³, можно отделять и с использованием пресной воды. К пластикам, которые всплывают в морской воде, относятся, например, XPS / EPS, LDPE, HDPE, PE, PP. Полистирол в твёрдой форме всплывает только в насыщенном солевом растворе NaCl. В растворе метавольфрамата натрия всплывают эластичный и жёсткий PVC, PET, PA [Andrady, 2011; Zurcher, 2009; Quinn et al., 2017]. Поскольку плотность некоторых пластиков достигает 1.7 г/см³, применение насыщенного раствора хлорида натрия и тем более пресной воды может вести к недооценке общего содержания МП [Nuelle et al., 2014; Quinn et al., 2017]. Таким образом, для обеспечения качественного отделения всех пластиковых частиц от осадка рекомендуется [Imhof et al., 2012; Van Cauwenberghe et al., 2015] использовать растворы с плотностью >1.45 г/см³ [Quinn et al., 2017].

Для перемешивания раствора применяются различные приборы: шейкеры [Kanhai et al., 2019; Hanvey et al., 2017], мешалки [Rocha-Santos, Duarte, 2015; Hanvey et al., 2017], центрифуги [Van Cauwenberghe et al., 2013a; Crichton et al., 2017], флотаторы [Nuelle et al., 2014; Claessens et al., 2013; Hansen, Gross, 2019; Kedzierski et al., 2017, 2016; Hengstmann et al., 2018] (рис. 14.3.2), сепараторы [Imhoff et al., 2012; Zobkov, Esiukova, 2017b; Bergmann et al., 2017; Coppock et al., 2017; Nakajima et al., 2019; Karlsson et al., 2017; Talvitie et al., 2015] (рис. 14.3.3), сепараторы-аэраторы [Sartain, 2018] и т.д. В простейшем случае проба помещается в химический стакан и перемешивается стеклянной палочкой [Zhang et al., 2019]. Время перемешивания пробы с раствором – один из основных параметров эксперимента. Оно может сильно различаться в зависимости от объёма пробы и составлять от десятков секунд [Thompson et al., 2004] до нескольких часов [Reddy et al., 2006; Hidalgo-Ruz et al., 2012]. Время осаждения также сильно варьируется: от нескольких минут [Thompson et al., 2004, Browne et al., 2011] до нескольких часов и суток [Ng, Obbard, 2006; Kanhai et al., 2019; Bergmann et al., 2017; Zobkov, Esiukova, 2017b]. Также целесообразно проводить повторную

Таблица 14.3.2

Удельные плотности растворов и солей, использующихся при сепарации микропластика, г/см³

Соль	$ ho_{p-pa}$,	$ ho_{100\%p-pa}$	<i>C</i> , %	р _{соли}	Источник
Хлорид стронция SrCl ₂	1.41	1.41	34.6	3.05	[Morét-Fergusson et al., 2010; Справочник,1964]
Иодид натрия NaI	1.6-1.8	1.80	60	3.67	[Van Cauwenberghe et al., 2013b; Claessens et al., 2013; Dekiff et al., 2014; Nuelle et al., 2014]
Хлорид кальция CaCl ₂	1.3-1.35	1.4	40	2.15	[Morét-Fergusson et al., 2010; Stolte et al., 2015]
Бромид цинка ZnBr ₂	1.71	2.00	31.1	4.219	[Quinn et al., 2017]
Хлорид натрия NaCl	1.2	1.2	26	2.16	[Ng, Obbard, 2006; Thompson et al., 2004; Kroon et al., 2018]
Хлорид цинка ZnCl ₂	1.6-1.7	1.96	70	2.91	[Imhof et al., 2012; Zobkov, Esiukova, 2017a,b; Esiukova, 2017; Chubarenko et al., 2018a; Maes et al., 2017]
Метавольфрамат лития, LPT, LMT Li ₆ [H ₂ W ₁₂ O ₄₀]	1.62	2.85	79.2	_	[Masura et al., 2015; Cardarelli, 2008]
Поливольфрамат натрия, sodium polytungstate (SPT) Na6[H2W12O40]	1.4; 1.2	3.1	80	5.47	[Gregory, Johnston, 1987; Corcoran et al., 2009]
Пресная вода	1.0	_	_	_	[Zurcher, 2009: McDermid, McMullen, 2004]
Морская вода	1.015– 1.023– (??)	-	-	-	[Browne et al., 2011; Costa et al., 2010; Ivar do Sul et al., 2009; Ryan, Moloney, 1990]

Примечание. ρ_{p-pa} – удельная плотность водного раствора для экстракции МП; $\rho_{100\%p-pa}$ – удельная плотность насыщенного водного раствора соли при нормальных условиях; *С*, % – концентрация соли в насыщенном водном растворе; ρ_{conu} – удельная плотность соли в твёрдом состоянии.

экстракцию из осадка [Browne et al., 2011; Martins, Sobral, 2011], которая позволяет значительно повысить эффективность извлечения микропластика из пробы, но за счёт увеличения времени анализа [Browne et al., 2011; Claessens et al., 2011; Martins, Sobral, 2011; Zobkov, Esiukova, 2017b].





(на основе статистических данных [Renner et al., 2018])



Рис. 14.3.2. Флотатор – схематическое изображение различных колонн для взмучивания, используемый для отделения МП от более тяжёлых частиц песка:

а – колонна с каскадом из 2 сит; *б* – направление потока частиц при взмучавании; *в* – колонна с регулируемым сливом





в

Рис. 14.3.3. Схематичное изображение различных видов сепараторов: *a* – MPSS; *б* – микросепаратор; *в* – установка JAMSTEC сепаратора осадка / MП (JAMSS)

Наиболее эффективным способом экстракции считается метод с использованием Мюнхенского сепаратора пластиковых частиц и донных отложений (*Munich Plastic Sediment Separator, MPSS*) [Imhof et al., 2012; Zobkov, Esiukova, 2017b; Bergmann et al., 2017]) (рис. 14.3.3*a*). MPSS [Imhof et al., 2012] показал коэффициенты экстракции, близкие к 100% для крупных частиц пластика (1–5 мм), и около 95.5% для мелких (<1 мм). Не хуже эти показатели выглядят и для методики с применением специального флотатора [Claessens et al., 2013], которая показала 100% эффективность экстракции для частиц PVC и 98% для волокон. И хотя этот инструмент более прост в изготовлении, нежели MPSS, проведение анализов на нём с хорошими коэффициентами экстракции более трудоёмко. Для сравнения: при использовании классической методики сепарации [Thompson et al., 2004] в растворе NaCl, которой пользуются большинство исследователей, эффективность экстракции PVC составляет около 61% за первую итерацию, 83% – за вторую и 93% – за третью. Для волокон эффективность экстракции этим способом составляет около 75% за первую итерацию анализа [Claessens et al., 2013].

Электростатическое извлечение пластика из донных отложений глубоко изучено Томпсоном (R.C. Thompson) [Hidalgo-Ruz et al., 2012], и хотя это позволило отделить известные пластики, помещённые в специальную среду, оно не дало желаемых результатов при отделении смеси полимеров из неоднородной массы природных отложений и органического вещества.

Фильтрование

Получившийся на стадии плотностного разделения раствор, содержащий всплывшие на поверхность частицы пластика, фильтруют, обычно с применением вакуума – вакуумной фильтрующей установки [Thompson et al., 2004; Ng, Obbard, 2006; Nuelle et al., 2014; Harrison et al., 2012; Zobkov, Esiukova, 2017b; Zhang et al., 2019; Sartain, 2018] (рис. 14.3.4).

Для этого используют стекловолоконные [Lusher et al., 2015; Mu et al., 2019a; Ryan et al., 2020; Von Friesen et al., 2020; Kanhai et al., 2019], мембранные поликарбонатные [Von Friesen et al., 2020] и неорганические [Peeken et al., 2018], мембранные из оксида алюминия [Käppler et al., 2015; Löder et al., 2015], бумажные из целлюлозы [Kanhai et al., 2019], нитроцеллюлозные [Song et al., 2014; Ng, Obbard, 2006; Norén, 2007; Nuelle et al., 2014; Tagg et al., 2015; Harrison et al., 2012; Desforges et al., 2014; Maes et al., 2017; Zhang et al., 2019], нейлоновые [Ryan et al., 2020], а также специально разработанные для применения в ИК-Фурье спектроскопии кремниевые фильтры [Käppler et al., 2015; Thermo Fisher Scientific, 2020]. Размер пор варьируется от <1 до 1.6 мкм [Hidalgo-Ruz et al., 2012; Ng, Obbard, 2006; Mu et al., 2019а; Zhang et al., 2019], часто используется размер пор 0.45 мкм [Desforges et al., 2014]. Фильтры с размером пор 2 мкм применяются редко [Norén, 2007; Harrison et al., 2012; Tagg et al., 2015]. Иногда рабочий раствор со всплывшими частицами пропускают через мелкоячеистую сетку. Фильтрацию применяют и для извлечения МП из полнообъёмных проб воды. В этом случае используют фильтры диаметром до 15 см и с размером пор до 20-63 мкм [Song et al., 2014; Ryan et al., 2020].



Рис. 14.3.4. Примеры вакуумных фильтрующих установок:

а, б – комплект оборудования с насосом для вакуумной фильтрации, колбой Бунзена, штативом для камеры-контейнера от MPSS см. [Zobkov, Esiukova, 2017b] (*фото Е.Е. Есюковой*); *в* – портативная установка с ручным насосом (см. описание [Sartain, 2018])

Допускается сбор частиц МП с поверхности раствора с помощью пинцета [Zurcher, 2009]. Для отделения крупных частиц пробы перед фильтрацией могут быть просеяны через сито с размером ячеи 500 мкм [Andrady, 2011; Hidalgo-Ruz et al., 2012]. Важным моментом является процесс перемещения всплывших частиц с поверхности раствора на фильтры и сита. Для предотвращения потери части анализируемого материала, связанной с прилипанием частиц к стенкам сосуда, рекомендуется проводить повторную промывку ёмкости прямо на фильтр [Masura et al., 2015; Hidalgo-Ruz et al., 2012].

Просеивание

МП может быть извлечён из проб путём просеивания последних через сита с различным размером ячеи [Hanvey et al., 2017; Hengstmann et al., 2018; Esiukova, 2017; Chubarenko et al., 2018a; Esiukova et al., 2020a]. Материал, оставшийся на ситах, сортируется, а прошедший через сито остаток удаляется. Применение сит с ячеёй различного размера позволяет разделить частицы МП на несколько размерных групп [Hengstmann et al., 2018; Young, Elliott, 2016; Prata et al., 2019; Hanvey et al., 2017]. Просеивание используется при обработке проб как донных и пляжевых отложений, так и проб с поверхности воды. Обычно применяется каскад из нескольких сит (от одного до шести): одно [Claessens et al., 2011; Kusui, Noda, 2003; Ivar do Sul et al., 2009; Kuriyama et al., 2002; Redford et al., 1992], два [Costa et al., 2010), три [McDermid, McMullen, 2004; Esiukova, 2017; Chubarenko et al., 2018a], четыре [Esiukova et al., 2020a; Chubarenko et al., 2020b), пять [Moore et al., 2001; Shaw et al., 1994], шесть [Lattin et al., 2004, Moore et al., 2002], с размером ячеи от 0.038 до 4.75 или 5 мм. При этом сито с размером ячеи 1 мм фигурировало во всех просеиваниях, за исключением работ, где использовались или более мелкие размеры ячеи 0.038 мм [Claessens et al., 2011], 0.33 мм [Kusui, Noda, 2003; Redford et al., 1992], или более крупные сита 2 мм [Van et al., 2012; Kuriyama et al., 2002]. В качестве материала для сит обычно применяется нержавеющая сталь [Dubaish et al., 2013; Bergmann et al., 2015] или медь [Desforges et al., 2014].

Высушивание фильтров и просеянного материала проводят при комнатной температуре [Norén, 2007; Fries et al., 2013; Song et al., 2014; Harrison et al., 2012; Esiukova, 2017; Chubarenko et al., 2018а] либо в сушильных шкафах [Ng, Obbard, 2006; Doyle et al., 2011; Collignon et al., 2012; Song et al., 2015; Bergmann et al., 2015]. Температура в сушильных шкафах в разных методиках сильно различается (от 60 до 90°C). Например, в работе [Song et al., 2014] предлагается устанавливать температуру 60°C, в то время как в методике [Masura et al., 2015] предусмотрена температура 90°C. Но стандарт [ISO 4611:1987] устанавливает условия для подготовки образцов пластика перед исследованием и рекомендует температуру не выше 50±2°C, с продолжительностью сушки в течение 24 часов с последующим приведением температуры к нормальным условиям в эксикаторе. Это условие устанавливается для предотвращения изменений в составе и физико-химических свойствах пластика.

Очистка проб от органического материала

Количество природного органического вещества (водоросли, зоо- и фитопланктон, остатки панцирей и оболочек морских организмов) в пробах может значительно превышать объём аналита. Частицы пластика подвержены обрастанию некоторыми формами бурых водорослей и бактериальной плёнкой, которые могут вносить погрешность в определение некоторых физических характеристик, например, удельной плотности [Filella, 2015; Andrady, 2011; Lobelle, Cunliffe, 2011; Morét-Ferguson et al., 2010; Zettler et al., 2013]. Для устранения влияния биоматериала проводят его растворение в щелочах, кислотах [Desforges et al., 2014], окислителях либо разложение с помощью ферментов [Cole et al., 2014; Tagg et al., 2015]. Иногда используется ультразвуковая промывка частиц пластика в дистиллированной или деионизованной воде [Cooper, Corcoran, 2010; Cole et al., 2014; Bergmann et al., 2017] с целью удаления возможного поверхностного загрязнения песком или илом [McDermid, McMullen, 2004].

Например, Коул с соавторами [Cole et al., 2014] исследовали эффективность минерализации органического вещества кислотами, щелочами и ферментами в пробах, полученных из планктонных сетей, с целью уменьшения влияния окислителя на частицы МП. Растворение органики в кислоте (при низких её концентрациях или при применении соляной кислоты при комнатной температуре) показало неудовлетворительные результаты: с остатком большого количества нерастворённого органического материала на фильтрах после обработки. Такие кислоты, как серная и азотная, не применялись в данном исследовании, поскольку они могут разрушать полимеры с низкой кислотоустойчивостью, в частности PS. Было подтверждено, что применение 1М раствора NaOH при комнатной температуре обеспечивает растворение 90% биологического материала в морских пробах. Увеличение концентрации и температуры повышает эффективность очистки. Раствор 10М NaOH при 60°C применим для растворения планктона, однако вызывает частичное разрушение пластика. Щелочное разложение также может вызывать выцветание пластиков и занижение концентрации pH-чувствительных полимеров. Для решения проблемы очистки частиц МП от биологического материала Коул с соавторами [Cole et al., 2014] предложили быстрый метод обработки проб с помощью фермента (К-протеиназа). При использовании данного метода удаётся растворить более 97% от массовой доли планктона в морских пробах, не разрушая при этом структуру и состав пластика.

В частности, успешно применяют двухступенчатый метод очистки для различных природных образцов [Tamminga et al., 2019; Hengstmann et al., 2018; Tamminga et al., 2018; Collard et al., 2015; Tagg et al., 2015; Nuelle et al., 2014]. Например, Тамминга с соавторами [Tamminga et al., 2019] применяли метод для образцов, извлечённых из манта-трала и погружного насоса. Образцы, предварительно сконцентрированные, промытые очищенной водой MilliQ и зафиксированные раствором HCl (37%), были обработаны (в расчёте на 50 мл объёма образца) по схеме: (1) к осадку добавляют 60 мл перекиси водорода (H₂O₂, 30%), для обеспечения соответствующей реакции образцы накрывали и помещали в лабораторный шкаф на семь дней при комнатной температуре, потом их промывали очищенной водой (Milli-Q) на фильтре (63 мкм); затем (2) добавляли 16.7 мл раствора гипохлорита натрия (NaClO, 6-14% активного хлора) с ожиданием времени реакции в течение 24 ч при комнатной температуре. С некоторыми нюансами эта методика применялась Хенгстманн с соавторами [Hengstmann et al., 2018] для пляжевых отложений, причем на первой стадии к осадку добавляется 50% H₂O₂, а на второй стадии гипохлорит натрия (NaClO) добавляли в объёмном соотношении 3:1 к смеси вода / образец согласно [Collard et al., 2015], а после времени реакции 24 ч проводили «мокрое» просеивание с использованием переоборудованного устройства для сухого просеивания на каскаде из 6 сит (5; 1; 0.63; 0.3; 0.2; 0.063 мм) при помощи очищенной воды MilliO (15 л).

Как перспективная альтернатива очистке образцов от органического материала ферментами, перекисью водорода H_2O_2 , кислотой или щёлочью предложен реагент Фентона (FeSO₄ в сочетании с H_2O_2) [Tagg et al., 2017]. Этот метод был применён Бергманн с соавторами [Bergmann et al., 2017]. Вкратце: раствор FeSO₄ (7.2 мМ) (pH <5) готовили добавлением 1 г FeSO₄ к 50 мл Milli-Q. Образец фильтровали через стальной фильтр (20 мкм), помещали в стакане на водяную баню (20°С) и добавляли 10 мл раствора FeSO₄. Затем медленно добавляли 20 мл H_2O_2 (30%). Через 15 мин фильтр промывали и дополнительно очищали в ультразвуковой ванне (максимум 5 мин; 215 Вт) для удаления оставшихся на фильтре частиц.

В части IV данного издания предлагаем более подробно ознакомиться с используемыми авторами методиками и особенностями экстракции частиц МП из образцов пляжевых (глава 10, § 10.6–10.8), донных отложений (глава 12, § 12.2–12.4) и водной толщи (глава 11, § 11.2 и § 11.3) Балтийского моря.

Глава 15

МЕТОДЫ АНАЛИЗА МИКРОПЛАСТИКА

Для анализа разных размерных групп пластиков важно применять соответствующие им методики идентификации [Hidalgo-Rus et al., 2012; Filella, 2015; Käppler et al., 2015; Käppler et al., 2016; Robertson, 2015; Zada et al., 2018; Wang, Wang, 2018; Mecozzi et al., 2016; Frère et al., 2016; Qiu et al., 2016; Mintenig et al., 2017; Zarfl, 2019; Tamminga et al., 2017; Tamminga et al., 2019; Maes et al., 2017; Rocha-Santos, Duarte, 2015; Rodríguez-Seijo, Pereira, 2017; Araujo et al., 2018; Miller et al., 2017; Shim et al., 2016; Renner et al., 2018; Hartmann et al., 2019; Shim et al., 2017; Silva et al., 2018; Li et al., 2018]. Сейчас широко используются визуальные методы обнаружения, пиролиз-газовая хроматография с масс-спектрометрией и др., однако наиболее качественные результаты идентификации показывают спектроскопические методики [Rocha-Santos, Duarte, 2017; Hartmann et al., 2019; Shim et al., 2017; Silva et al., 2018; Li et al., 2018].

§ 15.1. Идентификация микропластика

Визуальное исследование – невооружённым глазом [Reisser et al., 2015] или с использованием микроскопа [Doyle et al., 2011; Moore et al., 2002; Morét-Fergusson et al., 2010; Setälä et al., 2016; Bagaev et al., 2018; Kroon et al., 2018] – и сортировка сконцентрированных проб, часто являются первым шагом для отделения пластика от природного материала, такого как органические остатки (фрагменты панцирей морских организмов, водорослей и т.д.), и других непластиковых отходов, а именно: частицы краски, смолы, янтаря, стекла и т.д. Так, в ранних исследованиях, посвящённых МП в поверхностном слое воды, применяли визуальную сортировку частиц, собранных в планктонные сети [Ryan, 1988; Yamashita, Tanimura, 2007; Morris, Hamilton, 1974; Colton et al., 1974]. Также визуальная сортировка использовалась при анализе шёлкового экрана Continuous plankton recorder (CPR) [Thompson et al., 2004]. При визуальном исследовании частиц часто применяются камеры Богорова со специальными бороздками-выемками в виде лабиринта для подсчёта и сортировки мелких предметов или предметные стёкла с лунками [Bergmann et al., 2017; Kroon et al., 2018]. При визуальном исследовании с/без применения микроскопа принадлежность частицы к пластикам обычно определяется по таким субъективным характеристикам, как блеск, яркость или необычный цвет [Kroon et al., 2018; Hidalgo-Ruz et al., 2012], форма, структура, эластичность или твёрдость, определяемая с помощью пинцета [Fries et al., 2013]. Частицы МП размером более 1 мм под микроскопом могут быть визуально отделены в соответствии со следующими правилами [Norén, 2007; Lusher et al., 2014; Barrows et al., 2018; Kroon et al., 2018]: (1) клеточная структура и другие органические формы у частиц отсутствуют; (2) волокна должны иметь равномерную окраску и толщину по всей длине; (3) частицы должны иметь чистый и равномерный цвет; (4) если они прозрачны или имеют белый цвет, то их необходимо рассматривать под большим увеличением с использованием флуоресцентного (люминесцентного) микроскопа.

В ряде случаев предлагается не учитывать частицы белой, прозрачной и чёрной окраски, поскольку они интерферируют с биологическим материалом и другими веществами, которые могут быть ошибочно определены как пластик [Norén, 2007; Lusher et al., 2014]. Такой подход сознательно занижает конечный результат и должен применяться с осторожностью.

Большое количество органического материала в концентрированных пробах и низкая концентрация пластиковых частиц в водном столбе значительно затрудняет их визуальное обнаружение с помощью микроскопа. Например, Декифф с соавторами [Dekiff et al., 2014] провели сравнение визуального определения МП тремя независимыми аналитиками и получили три различные количественные оценки для одной и той же пробы. Далее они показали [Dekiff et al., 2014], что с использованием пиролиз-газовой хроматографии с масс-спектрометрией (Pyr-GC/MS) только 47% из 32 оптически идентифицированных проб удалось соотнести с известными видами пластика. Показано [Hidalgo-Ruz et al., 2012], что 70% частиц, ранее визуально определённых как пластик, не оказались таковыми при повторном анализе с применением ИК-Фурье спектроскопии. Поэтому визуальные методы нельзя применять отдельно от химических и спектроскопических, а последние необходимы для подтверждения результатов визуального определения. Целесообразно использовать пиролиз-газовую хроматографию с масс-спектрометрией (*Pyr-GC/MS*) [Dümichen et al., 2015; Wampler, 2014; Rocha-Santos, Duarte, 2017; Fries et al., 2013; Nuelle et al., 2014; Gniadek, Dąbrowska, 2019; Rodrigues et al., 2019; Wang, Wang, 2018; Qiu et al., 2016; Mai et al., 2018; Silva et al., 2018; Renner et al., 2018], ИК-Фурье спектроскопию (FTIR, *μ-FTIR*) [Rocha-Santos, Duarte, 2017; Mu et al., 2019a; Bergmann et al., 2017; Lusher et al., 2015; Oiu et al. 2016; Kroon et al., 2018; Von Friesen et al., 2020; Peeken et al., 2018; Kanhai et al., 2019], рамановскую спектроскопию (Raman, µ-Raman) [Käppler et al., 2015; Käppler et al., 2016; Zada et al., 2018; Anger et al., 2018; Frère et al., 2016; Silva et al., 2018; Araujo et al., 2018; Renner et al., 2018; Lenz et al., 2015; Zobkov et al., 2019; Tamminga et al., 2019; Yan et al., 2019], сканирующую электронную микроскопию различных видов (SEM, FE-SEM, SEM-EDS, ESEM-EDS) [Rocha-Santos, Duarte, 2017; Van Cauwenberghe et al., 2013b; Fries et al., 2013, Eriksen et al., 2013; Vianello et al., 2013; Gniadek, Dabrowska, 2019; Silva et al., 2018], метод флуоресцентного окрашивания с помощью Nile Red для надежного и быстрого подхода к идентификации крупных частиц МП [Shim et al., 2016; Erni-Cassola et al., 2017; Hengstmann, Fischer, 2019; Desforges et al., 2014; Tamminga et al., 2019; Maes et al., 2017; Kankanige, Babel, 2020], голографическую визуализацию и машинное обучение [Bianco et al., 2019; Bianco et al., 2020; Grant-Jacob et al., 2019], a также ряд комплексов портативных оптических датчиков (лазеры, интерференция, дифракция) [Asamoah et al., 2019; Peiponen et al., 2019; Ishaq, 2019] и т.д.

Визуальные методы не рекомендуется применять отдельно от химических и спектроскопических (последние необходимо использовать для подтверждения результатов визуального определения), а для идентификации МП нижних размерных групп должны применяться только спектроскопические методы [Lenz et al., 2015; Song et al., 2015; Gniadek, Dąbrowska, 2019; Hartmann et al., 2019; Shim et al., 2017; Silva et al., 2018; Li et al., 2018]. Выбор репрезентативного способа обнаружения имеет первостепенное значение при оценке загрязнения микропластиком.

Частицы МП, встречающиеся в морской среде, можно характеризовать по нескольким критериям, таким как размер, форма, удельная плотность, цвет, химический состав и в конечном счёте – концентрация. Поэтому процесс анализа МП может быть разделен на две основные составляющие: морфологическое описание с выявлением физико-химических характеристик частиц и количественный анализ с определением химического состава полимеров [Prata et al., 2019; Rocha-Santos, Duarte, 2017; Qiu et al., 2016; Zarfl, 2019; Wang, Wang, 2018; Shim et al., 2017].

§ 15.2. Физико-химические характеристики

Размер частиц – их основная физическая характеристика. Под размером частицы обычно понимается её длина по наибольшему измерению [Morét-Fergusson et al., 2010; Hartmann et al., 2019; Sagawa et al., 2018]. Размер может устанавливаться напрямую, с помощью измерительных инструментов, например микроскопа с градуированной размерной шкалой, цифрового микроскопа, штангенциркуля при визуальном анализе, либо опосредованно, с помощью набора сит с разделением пробы МП на размерные группы, или комбинированное применение сит и измерительных приборов [Filella, 2015]. В частности, Ли с соавторами [Lee et al., 2015] использовал лазерную дифракцию для подтверждения среднего размера частиц, полученных путём оптического анализа для частиц PS. Выделяемые в процессе анализа размерные группы частиц напрямую зависят от методик пробоотбора и сепарации и связаны с номинальными размерами используемых фильтров или сит [Hidalgo-Ruz et al., 2012; Filella, 2015].

Частицы МП различаются по форме, которая может быть сферической, неправильной, или же это могут быть длинные волокна [Hartmann et al., 2019]. Форма частиц зависит от степени разрушения и времени нахождения в окружающей среде [Sagawa et al., 2018; Filella, 2015]. Разрушение и эрозия поверхности частиц вызывается биологическими процессами, фоторазрушением, химическим выветриванием и физическим воздействием (волнами, ветром, абразивным истиранием) [Andrady, 2011]. Эти процессы становятся причинами образования трещин на поверхности частиц, что в свою очередь порождает значительные вариации их форм и размеров [Shaw et al., 1994]. Острые края говорят о недавнем поступлении этой частицы в море или недавнем разрушении более крупных фрагментов, в то время как закруглённые грани нередко ассоциируются со старыми частицами, которые в течение длительного времени полировались о другие фрагменты или песчаные отложения [Carpenter, Smith, 1972; Doyle et al., 2011]. Крупные частицы зачастую имеют более вытянутую, изрезанную форму, тогда как мелкие близки к сферической форме [Gilfillan et al., 2009]. Во время нахождения в окружающей среде частицы разрушатся и фрагментируются постоянно [Andrady, 2011; Doyle et al., 2011].

Для морфологической характеристики поверхности пластиков применяют сканирующую электронную микроскопию (SEM) [Fries et al., 2013; Yan et al., 2019] с особенностями конструкции (ESEM), что позволяет исследовать образцы из окружающей среды в реальных условиях (т.е. исследование материалов *in-situ* в естественном состоянии), вместе с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDS, EDX, EDXS), T.e. (SEM-EDS) / (ESEM-EDS) [Eriksen et al., 2013; Vianello et al., 2013; Su et al., 2016; Zobkov et al., 2020а]. Две последние методики использовались не только для характеристики поверхности пластиков, но и для оценки элементного состава полимеров. Так, например, технология SEM-EDX применялась для определения неорганических добавок, содержащихся в частицах МП [Fries et al., 2013]. При этом было обнаружено присутствие таких элементов, как Al, Ti, Ba, S, O, Zn и C. Присутствие углерода указывало на пластик, в то время как Al и Zn могли быть сорбированы последним при нахождении в морской среде. Элемент Ті мог быть добавлен к пластику в виде TiO, при его изготовлении в качестве пигмента или УФ-стабилизатора. Сканирующая электронная микроскопия показала, что поверхность угловатых частиц покрыта неровными трещинами, тогда как на круглых частицах трещины линейны и на них наблюдается налипание других частиц [Corcoran et al., 2009]. Большое количество поверхностных трещин может говорить о длительном их взаимодействии с окружающей средой [Cooper, Corcoran, 2010], но до сих пор не разработано методики, позволяющей определить, в течение какого периода времени частица находилась в морской среде.

Количество категорий для классификации частиц МП зависит от цели исследования и очень сильно варьируется. Используется морфологическое описание МП, основанное на происхождении, типе, форме, цвете и (или) степени разрушения [Hidalgo-Ruz et al., 2012] (табл. 15.2.1). Высокую значимость имеют справочные коллекции, описывающие характеристики найденных в море частиц [Thompson et al., 2004; Gilfillan, 2009; Law et al., 2010].

Цвет – одна из основных характеристик пластика при применении визуальной идентификации [Hidalgo-Ruz et al., 2012; Frias et al., 2018; Matsuguma et al., 2017]. Наиболее часто встречающийся цвет – белый или близкий к нему (выцветший жёлтый, кремовый) [Matsuguma et al., 2017]. Цвет частиц может вносить неопределённость в процесс экстракции в случаях, когда пластик скрыт большим количеством биологических остатков. Частицы яркого цвета с высокой вероятностью могут быть отобраны как пластик, при этом частицы блёклые и полупрозрачные могут быть легко пропущены, внося тем самым ошибку в процесс анализа. С помощью цвета оцениваются степень фоторазрушения и время пребывания частицы на поверхности воды, степень обрастания и выветривания [Matsuguma et al., 2017; Kowalski et al., 2016; Frias et al., 2018].

По ряду косвенных характеристик, таких как удельная плотность или цвет, можно ориентировочно идентифицировать полимер, из которого состоит частица [Matsuguma et al., 2017; Prata et al., 2019]. Цвет используется для предварительной оценки вида пластика при исследовании гранул/пеллет (пластиковый гранулят) [Abu-Hilal, Al-Najjar, 2009]. Чистый и прозрачный цвет связывается с PP, а белый – с PE [Ismail et al., 2009],

Таблица 15.2.1

Морфологическое описание пластиковых частиц

Категория	Варианты морфологического описания
Источники	Вторичные (например, фрагменты пластиковых изделий), первичные
поступления	(например, пластиковые гранулы в качестве промышленного сырья)
Тип	Фрагменты пластиковых изделий, гранулы, нити и волокна, пластиковые плёнки, вспененный пластик, пенопласт
Форма	Для гранул / пеллет (пластиковый гранулят): цилиндрическая, в виде диска, плоская, яйцевидная, сферическая Для фрагментов изделий: округлая, почти округлая, слегка угловатая, угловатая Общие: неровная, удлинённая, повреждённая, шероховатая, с острыми краями
Степень разруше- ния (определяется по поверхности частицы)	Свежая, необветренная, начальная стадия разрушения, уровень растре- скивания (камневидный излом), обветренная, изрезанная, неоднород- ная поверхность, зазубренные края, линейные сколы, параллельные борозды и сильно разрушенная
Цвет	Прозрачный, чистый, белый, кремовый, красный, оранжевый, синий, непрозрачный, чёрный, серый, коричневый, зелёный, розовый, желто- вато-коричневый, жёлтый и со следами пигментации

* Таблица адаптирована из [Hidalgo-Ruz et al., 2012] с разрешения American Chemical Society, Copyright © 2012

HDPE часто имеет темные цвета, тогда как EVA ассоциируется с чистыми и практически прозрачными гранулами [Shiber, 1987]. Также цвет широко используется для оценки степени фоторазрушения и пребывания не поверхности воды [Ogata et al., 2009], обрастания и выветривания [Turner, Holmes, 2011; Kowalski et al., 2016; Morét-Ferguson et al., 2010]. Но для принятия окончательного решения необходим химический анализ.

Для первичной идентификации типа полимера могут применяться и такие субъективные характеристики, как цвет пламени или запах дыма, выделяющегося при его горении [Carpenter, Smith, 1972; Gregory, 1978; Gregory, 1983; Austin, Stoops-Glass, 1977].

Хотя пластики относятся к аморфным материалам, многие из них (LDPE, HDPE, PP, PET и др.) обладают частичной кристаллической структурой и могут характеризоваться определённой температурой плавления [Claessens et al., 2013; Prata et al., 2019], что может быть применено для ориентировочной оценки вида полимера. Температура плавления пластиковых гранул может быть определена с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (*DSC*) [Castañeda et al., 2014; Rodríguez Chialanza et al., 2018; Majewsky et al., 2016; Kühn et al., 2018] совместно с термогравиметрическим анализом (*TGA*) [Rodríguez Chialanza et al., 2018; Majewsky et al., 2016].

Для определения удельной плотности целесообразен метод, предложенный Колбом и Колбом [Kolb, Kolb, 1991], способ измерения плотности неячеистых (непористых) пластиков титрометрическим методом [ISO 1183–1:2012] или аналогичным флотационным методом, но стоит учесть, что данные методы предназначены для установления плотности только неячеистых пластиков. Косвенные характеристики, такие как плотность, цвет или температура плавления, могут быть полезны для быстрого и недорогого определения вида полимера пластиковых гранул, поскольку эти характеристики описаны для них изготовителем [Morét-Fergusson et al., 2010; Shiber, 1987]. Однако этот подход не может применяться для фрагментов пластика, так как их форма и цвет изменяются в более широких пределах, в том числе и из-за фрагментации и эрозии, и их невозможно однозначно ассоциировать с тем или иным видом пластика. Например, по данным [Morét-Fergusson et al., 2010], удельная плотность гранул и фрагментов из LDPE, HDPE, PP, PS изменилась в разной степени за время нахождения в морской среде (например, для HDPE с 0.85 до 0.81 г/см³, для PS с 1.04 до 1.08 г/см³). Таким образом, плотность и плавучесть пластиков может изменяться со временем в связи с обрастанием, выветриванием и другими физико-химическими и биологическими процессами [Morét-Fergusson et al., 2010; Andrady et al., 1998].

§ 15.3. Определение химического состава микропластика и вида полимера

Для идентификации МП применяются такие аналитические методики, как ИК-Фурье спектроскопия с некоторыми техническими особенностями (*FTIR*, *µ*-*FTIR*, *ATR-FTIR*, *µ*-*ATR-FTIR*), рамановская и микрорамановская спектроскопия (*Raman*, *µ*-*Raman*), сканирующая электронная микроскопия и её разновидности (*SEM*, *FE-SEM*, *SEM-EDS*, *ESEM-EDS*), пиролиз-газовая хроматография с масс-спектрометрией (*Pyr-GC/MS*) (табл. 15.3.1).

Пиролиз-газовая хроматография с масс-спектрометрией (пиролиз-ГХ-МС или *Pyr-GC/MS*) используется для оценки химического состава частиц МП путём анализа газообразных продуктов их термического разложения [McCormick et al., 2016; Fries et al., 2013; Dekiff et al., 2014; Nuelle et al., 2014]. Идентификация полимера производится по характерным пирограммам, с помощью их сравнения с эталонными пирограммами известных чистых образцов полимеров. Пиролиз-ГХ-МС (*Pyr-GC/MS*) позволяет с достаточной точностью определять типы полимеров, однако в применении к анализу МП имеет существенный недостаток: частицы должны быть размещены вручную в пиролизной трубке. Поскольку вручную можно манипулировать только сравнительно крупными частицами, это приводит к ограничению минимального размера анализируемого МП. Кроме того, метод даёт возможность анализировать только одну частицу за цикл и поэтому плохо подходит для обработки большого количества образцов.

В настоящее время наиболее распространена идентификация МП с применением ИК-Фурье спектроскопии и её разновидностей (*FTIR*, *µ-FTIR*, *ATR-FTIR*, *µ-ATR-FTIR*) [Mu et al., 2019a; Bergmann et al., 2017; Lusher et al., 2015; Kroon et al., 2018; Von Friesen et al., 2020; Peeken et al., 2018; Kanhai et al., 2019]. Методы инфракрасной спектроскопии дают возможность сравнивать ИК-спектр поглощения или пропускания образца со спектрами известных синтетических веществ. Для этого используются различные спектрометрические приборы: ИК-спектрометр, ИК-Фурье спектрометр, ИК-спектрометр для работы в ближней области спектра и др. С их помощью может быть определён широкий круг полимеров. Однако при исследовании частиц МП

Таблица 15.3.1

Аналитические методики, использующиеся для изучения морфологии поверхности, состава и концентрации МП

Метод	Физический прин- цип обнаружения	Пробоподго- товка (не учитывая извлечение из пробы)	Преимущества и ограни- чения	Источники
Сканирующая электронная микроскопия (Scanning electron microscopy, SEM)	Регистрируется вторичное ионное излучение, образо- вавшееся в результа- те бомбардирования материала пробы электронами	При работе в глубоком вакуу- ме требуется дополнительное металлизирован- ное покрытие	Изображение высокого разрешения. Может требо- ваться нанесение покры- тий. Разрушающий метод. Зарядовые эффекты.	[Van Cauwen- berghe, et al., 2013b; Fries et al., 2013]
ИК-Фурье спектроскопия	Спектр может быть получен в режиме пропускания, отра- жения либо нару- шенного полного внутреннего отраже- ния (Attenuated total reflectance, ATR)	Не требуется, за исключением очистки	При использовании микро- ИК-Фурье спектроскопии: программное обеспечение позволяет визуализировать и картировать пробы. Требуется абсолютная чистота прибора и пробы, которая позволяет изба- виться от отрицательных эффектов, вызванных при- сутствием водяного пара и углекислого газа, и пре- доставляет обеспыленную среду для микроскопа	[Browne et al., 2011; Claessens et al., 2011; Dubaish, Li- ebezeit, 2013; Harrison et al., 2012; Nor, Obbard, 2014; Vianello et al., 2013; Martins, Sobral, 2011; Dekiff et al., 2014; Frias et al., 2010]
Пиролиз-га- зовая хрома- тография с масс-спектро- метрией	Масс-спектрометрия микропластика пу- тём анализа продук- тов его разложения	Термически десорбционный пробоотборник	Возможность определять вид полимера и органиче- ские добавки за одно про- боопределение без исполь- зования растворителей, что позволяет избавиться от фоновых загрязнений; разрушающий	[Nuelle et al., 2014; Fries et al., 2013; Dekiff et al., 2014]
Рамановская спектроскопия	Лазер возбуждает молекулярные коле- бания. Регистриру- ются спектры неу- пругого рассеяния света	Не требуется, за исключением очистки	При использовании микро рамановской спектроме- трии: бесконтактный и неразрушающий метод; может применяться для большого спектра матери- алов	[Van Cauwen- berghe et al., 2013b; Araujo et al., 2018]

на обычном ИК-Фурье спектрометре (FTIR) возникают технические трудности, связанные с малым размером частиц [Bergmann et al., 2017]. Решить эту проблему позволяют технологии микро-ИК-Фурье спектроскопии (µ-FTIR), а также спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО или Attenuated Total Reflectance, ATR) [Harrison et al., 2012; Bergmann et al., 2017], позволяющей устанавливать состав частиц неправильной формы, что невозможно произвести на ИК-Фурье спектрометре. Чтобы реализовать эти подходы, необходимо дополнительное оборудование (специальный микроскоп или ATR-FTIR ячейки), которое доступно для многих современных ИК-Фурье спектрометров. Микро-НПВО с ИК-Фурье спектрометром (µ-ATR-FTIR), помимо измерения спектров частиц, позволяет проводить ещё визуализацию и картирование проб, а также автоматизировать определение вида полимера [Kroon et al., 2018; Kankanige, Babel, 2020; Bergmann et al., 2017]. Однако этот анализ очень дорогостоящий, длительный и требует работы высококвалифицированных специалистов, но он наиболее приемлем для идентификации частиц МП, характеризуется высокой надежностью и воспроизводимостью [Rocha-Santos et al., 2014]. В связи с трудоёмкостью спектрометрических анализов зачастую исследуется не весь материал, полученный из пробы, а только некоторая его часть.

Рамановская спектроскопия (*Raman*) – спектроскопия комбинационного рассеяния – эффективный метод химического анализа [Käppler et al., 2016; Anger et al., 2018; Frère et al., 2016; Silva et al., 2018; Araujo et al., 2018; Renner et al., 2018; Lenz et al., 2015; Tamminga et al., 2019; Yan et al., 2019]. В отличие от ИК-Фурье спектроскопии, здесь используется неупругое, с изменением длины волны, рассеяние излучения на молекулах вещества. Достоинство данной технологии – отсутствие необходимости в пробоподготовке, возможность проводить измерения непосредственно в воде и применять стеклянные или кварцевые кюветы. При объединении этого метода с микроскопическим анализом можно получить более мощный инструмент для исследования МП – микрорамановскую спектроскопию (*µ-Raman*), которая также представляет информацию о кристаллической структуре полимера [Zobkov et al., 2019; Esiukova et al., 2020a,b; Tamminga et al., 2019]. Микрорамановская спектроскопия позволяет определять тип полимера для сверхмалых частиц пластика размером вплоть до нескольких микрометров [Tamminga et al., 2019; Lenz et al., 2015; Hengstmann, Fischer, 2019].

Дополнительная информация о приборах и различных методах идентификации МП представлена в таблицах 15.3.1П – 15.3.8П (Приложение).

§ 15.4. Выражение количественного содержания частиц микропластика в образцах пляжевых отложений, в водном столбе, в донных отложениях

МП обнаружен в различных пробах, взятых из окружающей среды: в пресноводных озерах и реках [Eriksen et al., 2013; Gasperi et al., 2014; Zobkov et al., 2020a,b], морях и океанах, включая глубоководные и полярные регионы [Lusher et al., 2014; Woodall et al., 2014; Shim, Thomposon, 2015; Bergmann et al., 2017; Matsuguma et al.,
2017; Wang et al., 2019], в водной толще, поверхностных водах, на берегах и пляжах, в донных отложениях [Hidalgo-Ruz, Thiel, 2013; Van Cauwenberghe et al., 2013b; Law, Thompson, 2014; Van Sebille et al., 2015] (см. таблицы 15.4.1П – 15.4.3П).

Определение количества МП проводится для оценки его распределения в пространстве и времени, для выявления скорости накопления, сорбционной способности по отношению к органическим загрязнителям и тяжёлым металлам и изучения влияния МП на морские организмы. Концентрации МП обычно указывают в количестве частиц (штук) или в количестве грамм на:

- метр квадратный (шт./м²; г/м²);
- метр кубический (шт./м³; г/м³);
- кг сухого веса (шт./кг сухого веса; г/кг сухого веса);
- 10 грамм (шт./10 г);
- 100 грамм (шт./100 г);
- литр (г/л);
- миллилитр (шт./л);
- особь (шт./особь);
- грамм живого веса (шт./г живого веса) и модификации (рис. 15.4.1).

Для повышения эффективности мониторинговых программ необходимо помнить, что выбор подходящего способа отбора и идентификации МП имеет решающее значение для оценки данного вида загрязнения [Song et al., 2015; Stock et al., 2019; Mai et al., 2018; Rocha-Santos, Duarte, 2015; Shim et al., 2017; Wang, Wang, 2018; Besley et al., 2016; Qiu et al., 2016; Frias et al., 2018; Prata et al., 2019]. При планировании мониторинговых исследований важно по возможности придерживаться наиболее жёстких требований к отбору, подготовке и анализу проб, с сохранением максимального количества информации, которая оставляет возможность сравнения результатов, полученных разными исследовательскими группами, для оценки величины проблемы в общемировом масштабе. При разработке новых методических подходов нужно помнить, что пластики являются промышленными материалами, методы диагностики которых уже широко известны. Эти методы с отдельными изменениями могут быть усовершенствованы и реализованы для анализа МП. В некоторых стандартах [ISO 4611: 1999] описываются методики пробоподготовки, которые также могут быть адаптированы для использования в этой области.

Дополнительную информацию о распределении частиц МП в донных отложениях, в водном столбе, поверхностных водах и морском льду, в пляжевых отложениях и биоте см. в таблицах 15.4.1П – 15.4.4П (Приложение).

Дополнительную информацию о диапазонах и максимальных концентрациях МП см. в таблице 15.4.5П (Приложение).

Дополнительную информацию о количественном распределении пластиковых частиц по размерным и цветовым категориям, по химическому составу см. в таблице 15.4.6П (Приложение).

Рекомендованные обзоры методов и методик см. в таблице 15.4.7П (Приложение).



Глава 15. Методы анализа микропластика

362

Заключение

ОДНОРАЗОВАЯ ПЛАНЕТА?

Все приведённые рассуждения рассматривают развитие человечества на изолированной маленькой планете с ограниченными ресурсами.

> И.С. Шкловский Вселенная, жизнь, разум. (1980)

Синтетические полимеры неожиданно быстро стали новым компонентом окружающей среды, таким же обычным и повсеместным, как вода и песок, и способным проникать в пищевые цепи и подниматься по ним до человека. Вслед за глобальным изменением климата это ещё раз подчёркивает поразительную уязвимость нашей маленькой планеты перед лицом потребностей человека и зависимость развития всей цивилизации от условий окружающей среды.

Ещё в середине XX в. учёные Римского клуба сделали попытку спрогнозировать будущее человечества, предложив ряд глобальных динамических моделей его развития. При самых разных сценариях эти модели предсказывали... катастрофическую ситуацию с промышленной продукцией и резкий рост загрязнения окружающей среды после 2030 г. В качестве альтернативы советскими авторами была предложена модель, в которой коллапс устраняется – путём направления бо́льшей части инвестиций на восстановление ресурсов и борьбу с загрязнением окружающей среды. По-видимому, самое время начинать воплощать эти идеи.

Отказаться от использования синтетических полимеров современная цивилизация однозначно не в силах, они незаменимы и в медицине, и в машиностроении, и в строительстве... Однако вполне возможно, например, свести к минимуму использование «одноразового» пластика: десятки минут его полезной службы несопоставимы с угрозами от его дальнейшей жизни в окружающей среде в течение нескольких столетий, а он составляет сейчас почти половину веса всего производимого в мире пластика. Еще одна вполне реальная возможность снижения остроты проблемы – сортировка и дальнейшая переработка пластика в другие изделия: этот путь превращает «вечность» синтетических полимеров снова в их неоспоримое преимущество. В любом случае, предотвращение загрязнения окружающей среды и лучше, и дешевле, чем её очистка или смягчение последствий.

Изъять микропластик из окружающей среды не представляется возможным. Проблемы, связанные с присутствием в Мировом океане этого вида загрязнения, оказались существенно комплексными: факторы биологической, химической, физической природы взаимодействуют, определяя и уровень угрозы живым организмам / равновесию экосистем, и процессы переноса/накопления пластика, и модификацию его свойств со временем. Мы надеемся, что материалы, представленные в этой книге, не только привлекут внимание к рассматриваемым проблемам, но и будут полезны как в исследованиях, так и в принятии решений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. (1983) Прикладная статистика: основы моделирования и первичная обработка данных. М.: Финансы и статистика. 471 с.
- Безруков П.Л., Лисицын А.П. (1960) Классификация осадков современных морских водоемов // Тр. ИОАН СССР. № 32. С. 3–14.
- Блиновская Я., Куликова О., Мазлова Е., Гаврило М. (2020) Микропластик в береговом грунте арктических и дальневосточных морей // Экология и промышленность России. Т. 24. № 4. С. 16–19. DOI: 10.18412/1816-0395-2020-4-16–19.
- Блиновская Я.Ю., Куликова О.А., Мазлова Е.А., Гаврило М.В. (2020) Идентификация микропластика в береговом грунте Арктических и Дальневосточных морей // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. Т. 1. № 292. С. 35–38. DOI: 10.33285/2411-7013-2020-1(292)-35–38.
- Блиновская Я.Ю., Якименко А.Л. (2018) Анализ загрязнения акватории залива Петра Великого (Японского моря) микропластиком // Успехи современного естествознания. № 1. С. 68–73.
- Бурлай И.Ф. (1961) Связь между законами и параметрами распределения размеров зерен наносов // Труды ОГМИ. № 24. С. 3–13.
- Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР (1992) Том 3: Балтийское море. СПб.: Гидрометеоиздат. 450 с.
- Глушко А.Е., Беспалова Л.А., Петько А.В., Шехурдин Г.Г. (2020) Загрязнение пляжей и прибрежных вод Азовского моря микропластиком // В сборнике: Закономерности формирования и воздействия морских, атмосферных опасных явлений и катастроф на прибрежную зону РФ в условиях глобальных климатических и индустриальных вызовов («Опасные явления – II»). Материалы II Международной научной конференции памяти члена-корреспондента РАН Д.Г. Матишова. С. 154–157.
- Гордеев В.В. (2012) Геохимия системы река-море. М.: ИП Матушкина И.И. 452 с.
- Дорохов Д.В., Дорохова Е.В. (2014) Литодинамические и геоморфологичекие особенности террасированного подводного склона Самбийского п-ова (юго-восточная часть Балтийского моря) // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. № 1. С. 30–41.

- Ерёмина Т.Р., Шипунова Е.А. (2019) Моделирование переноса и трансформации растворённого и взвешенного органического вещества в эстуарии реки Енисей // Ученые записки Российского государственного гидрометеорологического университета. № 57. С. 46–59. DOI: 10.33933/2074-2762-2019-57-46-59.
- Есюкова Е.Е., Багаев А.В., Мизюк А.И., Чубаренко И.П. (2017) Плавучий мусор на пляжах Юго-Восточной Балтики: наблюдения и численное моделирование // Региональная экология. № 1 (47). С. 47–57.
- Есюкова Е.Е., Чубаренко И.П. (2019а) Микропластик в водной толще, донных осадках и песках пляжей юго-восточной части Балтийского моря: концентрации, распределение частиц по размерам и формам // Региональная экология. № 2 (56). С. 16–29. DOI: 10.30694/1026-5600-2019-2-16–29.
- Есюкова Е.Е., Чубаренко Б.В. (2019б) Геосинтетический мусор новый загрязнитель, появившийся в результате действий по инженерной защите побережья // Сборник материалов XX Международного экологического форума «День Балтийского моря», 21–22 марта 2019 г., Санкт-Петербург. СПб: Свое издательство. С. 77–79.
- Есюкова Е.Е., Чубаренко Б.В., Бурнашов Е.М. (2018а) Геосинтетические материалы как источник загрязнения пластиковым мусором морской среды // Региональная экология. № 3 (53). С. 15–28. DOI: 10.30694/1026-5600-2018-3-15–28.
- Есюкова Е.Е., Чубаренко Б.В., Чубаренко И.П., Килесо А.В., Железова Е.В., Граве А.В., Цуканова Е.С., Собаева Д.А., Танурков А.Г., Юшманова А.В., Турко Н.А. (2018б) Методика отбора и учёта фрагментов геосинтетических материалов и её тестирование для пляжей Юго-Восточной Балтики // Арктические берега: путь к устойчивости: Материалы конференции / Редакционная коллегия: Е.А. Румянцева (отв. редактор), Г.Г. Гогоберидзе (зам. отв. редактора), М.А. Князева. Мурманск: МАГУ. С. 76–79.
- Есюкова Е.Е., Чубаренко И.П. (2018) Особенности распределения микропластика на песчаных пляжах Калининградской области (Балтийское море) // Региональная экология. № 1 (51). С. 108–121. DOI: 10.30694/1026-5600-2018-1-108–121.
- Ефимова И.В., Чубаренко И.П. Фрагментация пластикового мусора в прибойной зоне моря: лабораторный эксперимент на примере пенополистирола. Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Науки о Земле. 2018. Т. 18. № 1. С. 10–13. DOI: 10.18500/1819-7663-2018-18-1-10–13.
- Зегжда А.П. (1934) Падение зерен песка и гравия в стоячей воде // Изв. НИИГ. Т. 12. С. 30–54.
- Зобков М.Б., Есюкова Е.Е. (2018) Микропластик в морской среде: обзор методов отбора, подготовки и анализа проб воды, донных отложений и береговых наносов // Океанология. Т. 58. № 1. С. 149–157. DOI: 10.7868/S0030157418010148.
- Исаченко И.А., Чубаренко И.П., Лобчук О.И. (2019) Лабораторные эксперименты по взмучиванию частиц микропластика: особенности движения на дне с различной

шероховатостью // В книге: Моря России: фундаментальные и прикладные исследования. Тезисы докладов IV Всероссийской научной конференции. Севастополь. С. 213–214.

- Казмирук В.Д. (2020) Микропластик в окружающей среде: Нарастающая проблема планетарного масштаба. М.: ЛЕНАНД. 432 с. ISBN 978-5-9710-7182-2.
- Караушев А.В. (1977) Теория и методы расчёта речных наносов. Л.: Гидрометеоиздат. 272 с.
- Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. (1978) Пластические массы. Свойства и применение: Справочник. 3-е изд., перераб. Л.: Химия. 384 с.
- Колмогоров А.Н. (1941) О логарифмически-нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении // Доклады Академии Наук СССР. Т. 31. № 2. С. 99–101.
- Лаврова О.Ю., Краюшкин Е.В., Соловьев Д.М., Голенко М.Н., Голенко Н.Н., Калашникова Н.А., Демидов А.Н. (2014) Влияние ветрового воздействия и гидродинамических процессов на распространение вод Калининградского залива в акватории Балтийского моря // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. Т. 11. № 4. С. 76–99.
- Лазарева Е.В., Парфенова А.М., Демина Т.С., Романова Н.Д., Беляев Н.А., Романкевич Е.А. (2017) Перенос коллоидной компоненты речного стока через эстуарии // Океанология. Т. 57. № 4. С. 575–586. DOI: 10.7868/S0030157417040062.
- Лазаренко Н.Н., Маевский А.В. (1971) Гидрометеорологический режим Вислинского залива. Л.: Гидрометеоиздат 279 с.
- Ландау Л.Д., Китайгородский А.И. (1982) Физика для всех: Молекулы. 5-е изд., испр. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы. 208 с.
- Лисицын А.П. (2001) Потоки вещества и энергии во внешних и внутренних сферах Земли // Глобальные изменения. Новосибирск: Наука. С. 163–248.
- Лобчук О., Килесо А. (2020). Пространственное распределение и источники антропогенного морского мусора на побережье Калининградской области // Гидрометеорология и экология. № 61. С. 521–533. DOI: 10.33933/2074-2762-2020-61-521–533.
- Лобчук О.И., Килесо А.В. (2019) Оценка загрязнения пляжей юго-восточной Балтики пластиковым мусором (Метод OSPAR) // В сборнике: Проблемы регионального развития в начале XXI века. Материалы международной научной конференции / Под ред. Г.М. Фёдорова, Л.А. Жиндарева, А.Г. Дружинина, Т. Пальмовского. С. 253–259.
- Лукашин В.Н., Лисицын А.П., Новигатский А.Н., Мусаева Э.И., Амбросимов А.К., Гайворонская Л.А. (2014) О вертикальных потоках вещества в Каспийском море // Океанология. Т. 54. № 2. С. 216–216. DOI: 10.7868/S0030157414020166.
- Навроцкая С.Е., Чубаренко Б.В. (2013) Тенденции изменения уровня моря в лагунах Юго-восточной Балтики // Океанология. Т. 53. № 1. С. 17–28. DOI: 10.7868/ S0030157412050127.

- Новиченок Н.Л., Шульман З.П. (1971) Теплофизические свойства полимеров. Минск: Наука и техника. 120 с.
- Орлова М.И., Родионов В.А. (2020) Биообрастание, морские и континентальные воды: теория, практика, перспективы региональных междисциплинарных исследований // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. Т. 13. № 4. С. 121–136. DOI: 10.7868/S2073667320040103.
- Остроумов С.А. (2011) Биотическая регуляция миграции химических элементов: выявление принципов // Экологическая химия. Т. 20. № 1. 43–50.
- Павлидис Ю.А., Щербаков Ф.А. (1995) Фации шельфа. М.: ИОРАН. 192 с.
- Поздняков Ш.Р., Иванова Е.В. (2018) Оценка концентраций частиц микропластика в воде и донных отложениях Ладожского озер // Региональная экология. № 4 (54). С. 48–52. DOI:10.30694/1026-5600-2018-4-28-52.
- Поздняков Ш.Р., Иванова Е.В., Гузева А.В., Шалунова Е.П., Мартинсон К.Д., Тихонова Д.А. (2020) Исследование содержания частиц микропластика в воде, донных отложениях и грунтах прибрежной территории Невской губы Финского залива // Водные ресурсы. Т. 47. № 4. С. 411–420. DOI: 10.31857/S0321059620040148.
- Прогноз погоды [Электронный ресурс]. URL: https://rp5.ru.
- Раилкин А.И. (1998) Процессы колонизации и защита от биообрастания // СПб.: СПб-ГУ. 262 с.
- Романовский В.В. (1969) Влияние формы крупных частиц наносов и их ориентации в потоке на гидродинамическое сопротивление // Труды ГГИ. № 175. С. 108–118.
- Сибирцова Е.Н. (2018) Микропластиковое загрязнение грунтов пляжей г. Севастополя в летний период 2016–2017 гг. // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. № 1. С. 64–73. DOI: 10.22449/2413-5577-2018-1-64-73.
- Справочник химика (1964) Т. 2. Москва–Ленинград: Химия. 1162 с.
- Филиппов В.Е., Еремеева Н.Г., Слепцова Е.С., Саломатова С.И. (2001) Зависимость гидравлической крупности россыпного золота от формы частиц // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). № 10. С. 1–3.
- Филиппов В.Е., Гаврильев Д.М., Лебедев И.Ф. (2017) Отношение скорости перемещения частиц различной размерности к их гидравлической крупности // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). № 6. С. 393–395.
- Хатмуллина Л.И. (2020) Свойства частиц морского микропластика и его вертикальное распределение в водной толще Балтийского моря. Дис. на соиск. уч. ст. канд. физ.мат. наук. Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН. 134 с.
- Чубаренко И.П. (2010) Горизонтальный конвективный водообмен над подводным склоном: механизм формирования и анализ развития / И.П Чубаренко // Океанология. Т. 50. № 2. С. 184–193.

- Чубаренко И.П., Исаченко И.А., Есюкова Е.Е. (2019) Исследование роли берегов, покрытых грубым осадочным материалом, в механической фрагментации морского пластика // Процессы в геосредах. № 4 (22). С. 534–539.
- Шнюкова Е.И., Золотарева Е.К. (2017) Экологическая роль экзополисахаридов Bacillariophyta // Альгология. Т. 27. № 1. С. 22–44.
- A Technical Guidance for the handling of wastewater in Ports of the Baltic Sea Special Area under MARPOL Annex IV. (2019) HELCOM. 28 p.
- Aamer A.S, Fariha H., Abdul H., Safia A. (2008) Biological degradation of plastics: A comprehensive review. Biotechnology Advances 26, 246–265.
- Abarzua S., Jakubowski S. (1995) Biotechnological investigation for the prevention of biofouling. I. Biological and biochemical principles for the prevention of biofouling. Marine Ecology Progress Series 123, 301–312.
- Abu-Hilal A.H.; Al-Najjar T.H. (2009) Plastic pellets on the beaches of the northern Gulf of Aqaba, Red Sea. Aquat. Ecosyst. Health Manage 12, 461–470.
- Acha E.M. (2003) The role of the Rio de la Plata bottom salinity front in accumulating debris. E.M. Acha, H.W. Mianzan, O. Iribarne, D.A. Gagliardini, C. Lasta, P. Daleo. Marine Pollution Bulletin 46 (2). P. 197–202.
- Addamo A.M., Laroche P., Hanke G. (2017) Top Marine Beach Litter Items in Europe. DOI: 10.2760/496717.
- Agostini V.O., Nascimento Ritter M. Do, Macedo A.J., Muxagata E., Erthal F. (2017) What determines sclerobiont colonization on marine mollusk shells? PLoS One 12, 1–27. DOI: 10.1371/journal.pone.0184745.
- Ahrens J.P. (2000) A fall-velocity equation. Journal of Waterway, Port, Coastal, and Ocean Engineering 126 (2), 99–102.
- Alger M. (1997) Polymer Science Dictionary. Chapman and Hall London. 640 p.
- Alldredge A.L., Silver M.W. (1988) Characteristics, dynamics and significance of marine snow. Progress in oceanography 20 (1), 41–82. DOI: 10.1016/0079-6611(88)90053-5.
- Alldredge A.L., Passow U., Logan B.E. (1993) The abundance and significance of a class of large, transparent organic particles in the ocean. Deep Sea Research Part I: Oceano-graphic Research Papers 40 (6), 1131–1140.
- Allen H.S. (1900) The motion of a sphere in a viscous fluid. Philos. Mag. 50, 519–534.
- Allen J. R. L. (1984) Experiments on the settling, overturning and entrainment of bivalve shells and related models. Sedimentology 31(2), 227–250.
- Allen J.R.L. (1985) Sink or swim. In: Allen, Unwin (Eds.). Physical Sedimentology. Chapter 3. P. 39–54.
- Allen T. (2003) Particle size analysis by sieving. In: Allen T. Powder Sampling and Particle Size Determination. Elsevier. 660 p. ISBN: 978-0-444-51564-3. Chapter 4. P. 208–250.

- Alomar C., Estarellas F., Deudero S. (2016) Microplastics in the Mediterranean Sea: deposition in coastal shallow sediments, spatial variation and preferential grain size. Marine Environmental Research 115, 1–10. DOI: 10.1016/j.marenvres.2016.01.005.
- Aloy A.B., Vallejo Jr.B.M., Juinio-Meñez M.A. (2011) Increased plastic litter cover affects the foraging activity of the sandy intertidal gastropod Nassarius pullus. Marine Pollution Bulletin 62 (8), 1772–1779 DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.021.
- Andersen T.J., Rominikan S., Olsen I.S., Skinnebach K.H., Fruergaard M. (2021) Flocculation of PVC Microplastic and Fine-Grained Cohesive Sediment at Environmentally Realistic Concentrations. The Biological Bulletin 240 (1), 42–51. DOI: 10.1086/712929.
- Anderson J., Park B.J., Palace V.P. (2016) Microplastics in aquatic environments: Implications for Canadian ecosystems. Environmental Pollution 218, 269–280 DOI: 10.1016/j. envpol.2016.06.074.
- Anderson E., Odulo A., Spaulding M. (1998) Modeling of leeway drift. U.S. Coast Guard Research and Development Center Report, CG-D-06-99.
- Andrady A.L. (1994) Assessment of environmental biodegradation of synthetic polymers: a review. J. Macromol. Sci. R.M. 34, 25–75.
- Andrady A.L. (1998) Biodegradation of Plastics: Monitoring what Happens. In: Pritchard G. (Eds.) Plastics Additives. Polymer Science and Technology Series. Vol. 1. Springer, Dordrecht. 32–40. DOI: 10.1007/978-94-011-5862-6_5.
- Andrady A.L. (2011) Microplastics in the marine environment. Marine Pollution Bulletin 62, 1596–1605. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030.
- Andrady A.L. (2015) Plastics and Environmental Sustainability. Wiley. ISBN: 978-1-118-31260-5. P. 352.
- Andrady A.L. (2015a) Persistence of Plastic Litter in the Ocean. In: Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.). Marine Anthropogenic Litter. Springer, Berlin. P. 57–72. DOI: 10.1007/978-3-319-16510-3_3.
- Andrady A.L. (2017) The plastic in microplastics: A review. Marine Pollution Bulletin 119 (1), 12–22. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.01.082.
- Andrady A.L.; Hamid S.H.; Hu X.; Torikai A. (1998) Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. J. Photochem. Photobiol. B, 46. P. 96–103.
- Andrady A.L., Neal M.A. (2009) Applications and societal benefits of plastics Philos. Trans. R. Soc. B 364, 1977–1984.
- Anger Ph.M., der Esch E., Baumann T., Elsner M., Niessner R., Ivleva N. (2018) Raman microspectroscopy as a tool for microplastic particle analysis. TrAC Trends in Analytical Chemistry 109, 214–226. DOI: 10.1016/j.trac.2018.10.010.
- Aniansson B., Bell G., Fátima B., Dagevos J., Elliot B., Fleet D.M., Guéna A., Hägerhäll B., Jørgensen H.H., Kercklhof F., Mouriño F.L., Nickerson R., Nilsson P., Olin R., Span I., Sverrisdóttir S., Wenneker B. (2007) OSPAR Pilot Project on Monitoring Marine Beach Litter: Monitoring of marine litter in the OSPAR region Carson HS, Colbert SL.

- Araujo C., Nolasco M., Ribeiro A., Ribeiro-Claro P. (2018) Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and prospects. Water Research 142, 426–440. DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.060.
- Arthur C., Baker J. Bamford H. (2009) Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Micro-plastic Marine Debris, September 9–11, 2008. NOAA. Technical Memorandum. NOS-OR&R-30. 49 p.
- Arthur C., Bamford H., Baker J. (2008) The Occurrence, Effects and Fate of Small Plastic Debris in the Oceans. 16 p. Available online: http://savetheplasticbag.com/uploadedfiles/ noaa%20white%20paper.pdf.
- Asamoah B.O., Kanyathare B., Roussey M., Peiponen K. (2019) A prototype of a portable optical sensor for the detection of transparent and translucent microplastics in freshwater. Chemosphere 231, 161–167. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.114.
- Ashton K.; Holmes L.; Turner A. (2010) Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. Marine Pollution Bulletin 60, 2050–2055.
- Asper V.L. (1987) Measuring the flux and sinking speed of marine snow aggregates. Deep Sea Research. Part A. Oceanographic Research Papers 34 (1), 1–17.
- Audouin L., Gueguen V., Tcharkhtchi A., Verdu J. (1995) "Close loop" mechanistic schemes for hydrocarbon polymer oxidation. Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry 33 (6), 921–927. DOI: 10.1002/pola.1995.080330605.
- Auman H.J., Ludwig J.P., Giesy J.P., Colborn T. (1997) Plastic ingestion by Laysan Albatross chicks on Sand Island, Midway Atoll, in 1994 and 1995. In: Robinson G., Gales R. (Eds.), Albatross Biology and Conservation. Surrey Beatty and Sons, Chipping Norton. Chapter 20. P. 239–244.
- Austin H.M., Stoops-Glass P.M. (1977) The distribution of polystyrene spheres and nibs in Block Island Sound during 1972–1973. Chesapeake Science 18, 89–91.
- Auta H.S., Emenike C.U., Fauziah S.H. (2017) Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. Environment International 102, 165–176. DOI: 10.1016/j.envint.2017.02.013.
- Aytan U., Valente A., Senturk Y. et al. (2016) First evaluation of neustonic microplastics in Black Sea waters. Marine Environmental Research 119, 22–30. DOI: 10.1016/j.maren-vres.2016.05.009.
- Azuma Y., Takeda S., Watanabe H. Nakatani (2009) Outdoor and accelerated weathering tests for polypropylene and polypropylene/talc composites: A comparative study of their weathering behavior Polymer Degradation and Stability 94 (12), 2267–2274.
- Azzarello M., Vleet E.V. (1987) Marine birds and plastic pollution. Marine Ecology Progress Series 37, 295–303.
- Baba J., Komar P.D. (1981) Measurements and analysis of settling velocities of natural quartz sand grains. J. Sedimentary Research 51, 0631–0640.

- Babakov A. (2010) Wind-driven currents and their impact on the morpho-lithology at the eastern shore of the Gulf of Gdańsk. Archives of Hydro-Engineering and Environmental Mechanics 57 (2), 85–104.
- Bagaev A., Khatmullina L., Chubarenko I. (2018) Anthropogenic microlitter in the Baltic Sea water column. Marine Pollution Bulletin 129 (2), 918–923. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.10.049.
- Bagaev A., Mizyuk A., Khatmullina L., Isachenko I., Chubarenko I. (2017) Anthropogenic fibres in the Baltic Sea water column: Field data, laboratory and numerical testing of their motion. Science of the Total Environment 599–600, 560–571. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.185.
- Baird M.H.I., Senior M.G., Thompson R.J. (1967) Terminal velocities of spherical particles in a vertically oscillating liquid. Chem. Eng. 22, 551–558.
- Bakir A., Rowland, S J., Thompson R.C. (2012) Competitive sorption of persistent organic pollutants onto microplastics in the marine environment. Marine Pollution Bulletin 64, 2782–2789.
- Bakir A., Rowland S.J., Thompson R.C. (2014) Transport of persistent organic pollutants by microplastics in estuarine conditions. Estuarine Coastal and Shelf Science 140, 14–21.
- Balch W.M., Bowler B.C., Drapeau D.T., Poulton A.J., Holligan P.M. (2010) Biominerals and the vertical flux of particulate organic carbon from the surface ocean. Geophys. Res. Lett. 37, L22605.
- Balčiūnas A. (2018) Marine litter pollution at the Lithuanian open sea and coastal areas. Doctoral dissertation, Klaipėda University. 116 p.
- Balčiūnas A., Blažauskas N. (2014) Scale, origin and spatial distribution of marine litter pollution in the Lithuanian coastal zone of the Baltic Sea. BALTICA 27, 39–44. DOI: 10.5200/baltica.2014.27.14.
- Baldock T.E. (2004) Settling velocity of sediments at high concentrations / T.E. Baldock, M.R. Tomkins, P. Nielsen, M.G. Hughes. Coastal Engineering 51 (1), 91–100.
- Baldwin A.K., Corsi S.R., Mason S.A. (2016) Plastic Debris in 29 Great Lakes tributaries: relations to watershed attributes and hydrology. Environmental Science and Technology 50 (19), 10377–10385. DOI: 10.1021/acs.est.6b02917.
- Ballent A., Pando S., Purser A., Juliano M.F., Thomsen L. (2013) Modelled transport of benthic marine microplastic pollution in the Nazaré Canyon. Biogeosciences 10, 7957–7970.
- Ballent A., Purser A., Mendes P. D.J., Pando S., Thomsen L. (2012) Physical transport properties of marine microplastic pollution. Biogeosciences Discussions 9, 18755–18798. DOI: 10.5194/bgd-9-18755-2012.
- Barnes D.K.A., Milner P. (2005) Drifting plastic and its consequences for sessile organism dispersal in the Atlantic Ocean. Mar. Biol. 146, 815–825.

- Barnes D.K.A., Galgani F., Thompson R.C., Barlaz M. (2009) Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences 364, 1985–1998. DOI: 10.1098/rstb.2008.0205
- Barrows A.P.W., Cathey S.E., Petersen C.W. (2018) Marine environment microfiber contamination: global patterns and the diversity of microparticle origins. Environmental Pollution 237, 275–284. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.02.062.
- Barrows A.P.W.; Neumann C.A.; Berger M.L.; Shaw S.D. (2017) Grab vs. Neuston Tow Net: A Microplastic Sampling Performance Comparison and Possible Advances in the Field. Analytical Methods 9, 1446–1453.
- Beach W.J. (1972) United States Patent 3, 645, 904 for skin cleaner. Patented February 29, 1972.
- Becherucci M.E., Seco Pon J.P. (2014) What is left behind when the lights go off? Comparing the abundance and composition of litter in urban areas with different intensity of nightlife use in Mar del Plata, Argentina. Waste Manag. 34, 1351–1355. DOI: 10.1016/j. wasman.2014.02.020.
- Bees M.A. (1996) Non-linear pattern generation by swimming micro-organisms. Doctoral dissertation. University of Leeds.
- Beer S., Garm A., Huwer B., Dierking J., Nielsen T.G. (2018) No increase in marine microplastic concentration over the last three decades – A case study from the Baltic Sea. Science of the Total Environment 621, 1272–1279. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.101
- Bełdowski J., Bełdowska M., Kuliński K., Darecki M. (2012) Vertical mercury, cadmium and lead distribution at two stratified stations in the Southern Baltic Sea. In: Nriagu J., Market B., Stavenga M. (Eds.). Heavy Metals in the Environment. Maralte Books. P. 237–256.
- Berenbrock C., Tranmer A.W. (2008) Simulation of Flow, Sediment Transport, and Sediment Mobility of the Lower Coeur d'Alene River, Idaho. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2008–5093. P. 164.
- Bergmann M., Gutow L., Klages M. (Eds.) (2015) Marine Anthropogenic Litter. Springer Open. Springer, Cham Heidelberg New York Dordrecht, London. ISBN 978-3-319-16509-7. DOI: 10.1007/978-3-319-16510-3.
- Bergmann M., Sandhop N., Schewe I., D'Hert D. (2016) Observations of floating anthropogenic litter in the Barents Sea and Fram Strait. Arctic. Polar. Biol. 39, 553–560. DOI: 10.1007/s00300-015-1795-8.
- Bergmann M., Mützel S., Primpke S., Tekman M.B., Trachsel J., Gerdts G. (2019) White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic. Science Advances 5, eaax1157, DOI: 10.1126/sciadv.aax1157.
- Bergmann M., Wirzberger V., Krumpen T., Lorenz C., Primpke S., Tekman M.B., Gerdts G. (2017) High quantities of microplastic in Arctic Deep-Sea sediments from the HAUS-GARTEN observatory. Environmental Science and Technology 51, 11000–11010. DOI: 10.1021/acs.est.7b03331.

- Besley A., Vijver M.G., Behrens P., Bosker T. (2016) A standardized method for sampling and extraction methods for quantifying microplastics in beach sand. Marine Pollution Bulletin 114, 77–83. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.08.055.
- Besseling E., Foekema E.M., Van Franeker J.A., Leopold M.F., Kühn S., Bravo Rebolledo E.L., Heße E., et al. (2015) "Microplastic in a Macro Filter Feeder: Humpback Whale Megaptera Novaeangliae". Marine Pollution Bulletin 95 (1), 248–252. DOI: 10.1016/j. marpolbul.2015.04.007.
- Besseling E., Quik J.T.K., Sun M., Koelmans A.A. (2017) Fate of nano- and microplastic in freshwater systems: A modeling study. Environmental Pollution 220. Part A (2), 540– 548. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.10.001.
- Bianco V., Memmolo P., Carcagnì P., Merola F., Paturzo M., Distante C., Ferraro P. (2020) Microplastic Identification via Holographic Imaging and Machine Learning. Adv. Intell. Syst. 2 (2), 1900153. DOI: 10.1002/aisy.201900153.
- Bianco V., Memmolo P., Merola F., Carcagnì P., Distante C., Ferraro P. (2019) High-accuracy identification of micro-plastics by holographic microscopy enabled support vector machine. Proc. SPIE 10887. Quantitative Phase Imaging V. 108870F (4 March 2019); DOI: 10.1117/12.2509515.
- Biver S., Bianchi M.R., Carosi V., Castelvetro A., Ceccarini A., Corti E., Manco (2018) Selective determination of poly(styrene) and polyolefin microplastics in sandy beach sediments by gel permeation chromatography coupled with fluorescence detection. Marine Pollution Bulletin 136, 269–275.DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.09.024.
- Blasco J., Corsi I., Matranga V. (2015) Particles in the oceans: Implication for a safe marine environment. Marine Environmental Research 111, 1–4.
- Blickley L.C., Currie J.J., Kaufman G.D. (2016) Trends and drivers of debris accumulation on Maui shorelines: implications for local mitigation strategies. Marine Pollution Bulletin 105 (1), 292–298.
- Blott S. J., Pye K. (2001) GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. Earth Surf. Process. Landforms 26, 1237–1248. DOI: 10.1002/esp.261.
- Blott S.J., Pye K. (2008) Particle shape: a review and new methods of characterization and classification. Sedimentology 55, 31–63.
- Boerger C.M., Lattin G.L., Moore S.L., Moore C.J. (2010) Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre. Marine Pollution Bulletin 60 (12), 2275–2278. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2010.08.007.
- Buonassissi C.J., Dierssen H.M. (2010) A Regional Comparison of Particle Size Distributions and the Power Law Approximation in Oceanic and Estuarine Surface Waters. J. Geophys. Res. 115 (C10).
- Booth A. M., Kubowicz S., Beegle-Krause C.J., Skancke J., Nordam T., Landsem E., Throne-Holst M., Jahren S. (2017) Microplastic in global and Norwegian marine environments:

Distributions, degradation mechanisms and transport (SINTEF project No 302003604 No. M-918|2017-Unrestricted Report). SINTEF. 149 p.

- Boucher J., Friot D. (2017) Primary microplastics in the oceans. IUCN. Global Marine and Polar Programme. 43 p. ISBN: 978-2-8317-1827-9. DOI: 10.2305/IUCN.CH.2017.01.en
- Bour A., Avio C.G., Gorbi S., Regoli F., Hylland K. (2018) Presence of microplastics in benthic and epibenthic organisms: Influence of habitat, feeding mode and trophic level. Environmental Pollution 243, 1217–1225. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.09.115.
- Bouwmeester H., Hollman P.C., Peters R.J. (2015) Potential health impact of environmentally released micro- and nanoplastics in the human food production chain: experiences from nanotoxicology. Environmental Science and Technology 49, 8932–8947.
- Boyle E.A., Edmond A., Sholkovitz E.R. (1977) Geochimica et Cosmochimica Acta 41, 1313– 1324.
- Brach L., Deixonne P., Bernard M.-F., Durand E., Desjeand M.-C., Pereza E., Van Sebille E., Ter Halle A. (2018) Marine Pollution Bulletin 126, 191–196.
- Bradtke M., Krężel A. (1994) Inhomogeneity of vertical distributions of suspended matter in the sea consequences for remote sensing. Oceanologia 36 (1), 47–79.
- Brandon J., Goldstein M., Ohman M.D. (2016) Long-term aging and degradation of microplastic particles: Comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns. Marine Pollution Bulletin 110 (1), 299–308. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.06.048.
- Bratback G., Dundas I. (1984) Bacterial dry-matter content and biomass estimations. Applied Environmental Microbiology 48, 755–757.
- Brotz L., Cheung W.W., Kleisner K., Pakhomov E., Pauly D. (2012) In Jellyfish Blooms IV. P. 3–20. Springer, Dordrecht.
- Browne M.A., Crump P., Niven S.J., Teuten E.L., Tonkin A., Galloway T., Thompson R.C. (2011) Accumulations of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. Environmental Science and Technology 45, 9175–9179. DOI: 10.1021/es201811s.
- Browne M.A., Dissanayake A., Galloway T.S., Lowe D.M., Thompson R.C. (2008) Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, Mytilus edulis (L.). Environmental Science and Technology 42, 5026–5031.
- Browne M.A., Galloway T., Thompson R. (2007) Microplastic an emerging contaminant of potential concern? Integr. Environ. Assess. Manage 3, 559–566. DOI: 10.1002/ ieam.5630030412.
- Browne M.A., Galloway T.S., Thompson R.C. (2010) Spatial Patterns of Plastic Debris along Estuarine Shorelines. Environmental Science and Technology 44, 3404–3409. DOI: 10.1021/es903784e.
- Brydson J. A. (1999) Plastics Materials. Butterworth-Heinemann. 423 p.
- Buonassissi C.J., Dierssen H.M. (2010) A regional comparison of particle size distributions and the power law approximation in oceanic and estuarine surface waters. J. Geophys. Res. Oceans 115, C10028. DOI: 10.1029/2010JC006256.

- Burd A.B., Jackson G.A. (2009) Particle aggregation. Annual review of marine science 1, 65–90. DOI: 10.1146/annurev.marine.010908.163904.
- Burns E., Boxall A. (2018) Microplastics in the aquatic environment: Evidence for or against adverse impacts and major knowledge gaps. Environmental Toxicol Chemistry 37, 2776–2796. DOI: 10.1002/etc.4268.
- Cailleux A. (1945) Distinction des galets marins et fluviatiles. Bull. Soc. Geol. Fr. 15, 375–404.
- Camenen B. (2007) Simple and general formula for the settling velocity of particles. Journal of Hydraulic Engineering 133 (2), 229–233.
- Camenen B., Larson M. (2006) Phase-lag effects in sheet flow transport. Coast. Eng. 53, 531–542.
- Cardarelli F. (2008) Materials Handbook: A Concise Desktop Reference. Springer Science and Business Media. P. 1173.
- Carlson D.J., Cantey J.L., Cullen J.J. (1988) Description of and results from a new surface microlayer sampling device. DeepSea Res. 35 (7), 1205–1213.
- Carpenter E.J., Anderson S.J., Harvey G.R., Miklas H.P., Peck B.B.(1972) Polystyrene Spherules in Coastal Waters. Science 178 (4062), 749–750.
- Carpenter E.J., Smith K.L. (1972) Plastics on the Sargasso Sea Surface. Science 175, 1240– 1241. DOI: 10.1126/science.175.4027.1240.
- Carson H.S.; Colbert S.L.; Kaylor M.J.; McDermid K.J. (2011) Small plastic debris changes water movement and heat transfer through beach sediments. Marine Pollution Bulletin 62, 1708–1713.
- Carter M.R., Gregorich E.G. (2007) Soil Sampling and Methods of Analysis, 2nd ed. CRC Press. DOI: 10.1201/9781420005271.
- Carter R.W.G., Orford J.D. (1993) The morphodynamics of coarse clastic beaches and barriers: a short-and longterm perspective. Journal of Coastal Research. SPECIAL ISSUE NO. 15. Beach and Surf Zone Morphodynamics (SPRING 1993), 158–179.
- Casey H.J. (1935) Über Geschiebebewegung (Concerning Bed-Load Movement). Mitteilung der Preuss. Versuchsanstalt für Wasserbau und Schiffbau (VWS). Berlin, Heft. H. 19.
- Castañeda R.A., Avlijas S., Simard M.A., Ricciardi A. (2014) Microplastic pollution in St. Lawrence River sediments. Can J Fish Aquat Sci 71, 1767–1771. DOI: 10.1139/cj-fas-2014-0281.
- Cauwenberghe L.V., Claessens M., Vandegehuchte B., Mees J., Janssen C.R. (2013) Assessment of marine debris on the Belgium continental shelf. Marine Pollution Bulletin 73, 161–169.
- Cesa F.S., Turra A., Baruque-Ramos J. (2017) Synthetic fibers as microplastics in the marine environment: a review from textile perspective with a focus on domestic washings. Science of the Total Environment 598, 1116–1129. DOI: 10.1016/j.scito-tenv.2017.04.172

- Chae D.H., Kim I.S., Kim S.K. et al. (2015) Abundance and Distribution Characteristics of Microplastics in Surface Seawaters of the Incheon/Kyeonggi Coastal Region. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 69, 269–278. DOI: 10.1007/s00244-015-0173-4.
- Chambault P., Vandeperre F., Machete M., Pham K. (2018) Marine Environmental Research 141. DOI: 10.1016/j.marenvres.2018.09.015.
- Chattopadhyay R. (2010) Introduction: Types of technical textile yarn. In: R. Alagirusamy, A. Das (Eds.), Technical Textile Yarns Industrial and Medical Applications. Woodhead Publ., Cambridge, UK. P. 3–55. DOI: 10.1533/9781845699475.1.3.
- Checkley D.M., Ortner P.B., Settle L.R., Cummings S.R. (1997) A continuous, underway fish egg sampler. Fish. Oceanogr. 6, 58–73.
- Cheng N.S. (1997) Simplified settling velocity formula for sediment particle. J. Hydraul. Eng.-ASCE 123, 149–152.
- Chialanza M.R., Sierra I., Pérez Parada A., Fornaro L. (2018) Identification and quantitation of semi-crystalline microplastics using image analysis and differential scanning calorimetry. Environmental Science Pollution Research Int. 25 (17), 16767–16775. DOI: 10.1007/s11356-018-1846-0.
- Christina L., Passow U. (2007) Factors influencing the sinking of POC and the efficiency of the biological carbon pump. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 54 (5–7), 639–658.
- Chubarenko, B. (2008) The Vistula Lagoon. In: Chubarenko, B. (Ed.), Transboundary waters and basins in the South-East Baltic. Kaliningrad. Terra Baltica. P. 37–57. ISBN 978-5-98777-031-3. [INTERNET resource].
- Chubarenko B.V., Leitsina L.V., Esiukova E.E., Kurennoy D.N. (2012) Model Analysis of the Currents and Wind Waves in the Vistula Lagoon of the Baltic Sea. Oceanology 52 (6), 748–753. DOI: 10.1134/S000143701206001X.
- Chubarenko I. (2010) Horizontal convective water exchange above sloping bottom: the mechanism of its formation and an analysis of its development. Oceanology 50, 166–174.
- Chubarenko I., Bagaev A., Zobkov M., Esiukova E. (2016) On some physical and dynamical properties of microplastic particles in marine environment. Marine Pollution Bulletin 108, 105–112. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.04.048.
- Chubarenko I., Chubarenko B., Esiukova E., Baudler H. (2010) Mixing by Langmuir circulation in shallow lagoons. Baltica 23, 13–24.
- Chubarenko I.P., Demchenko N.Y. (2010) On contribution of horizontal and intra-layer convection to the formation of the Baltic Sea cold intermediate layer. Ocean Sci. 6 (1), 285–299. http://www.ocean-sci.net/6/285/2010/os-6-285-2010
- Chubarenko I., Demchenko N., Esiukova E., Lobchyk O., Karmanov K., Pilipchyk V., Isachenko I., Kyleshov A., Tchygaevich V., Stepanova N., Krechik V., Bagaiev A. (2017) The

formation of spring thermocline in the coastal zone of south-eastern Baltic Sea based on field data of 2010–2013. Oceanology 57, 632–638. DOI: 10.1134/S000143701705006X

- Chubarenko I., Efimova I., Bagaeva M., Bagaev A., Isachenko I. (2020a) On mechanical fragmentation of single-use plastics in the sea swash zone with different types of bottom sediments: Insights from laboratory experiments. Marine Pollution Bulletin 150, 110726 DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110726.
- Chubarenko I.P., Esiukova E.E., Bagaev A.V., Bagaeva M.A., Grave A.N. (2018a) Three-dimensional distribution of anthropogenic microparticles in the body of sandy beaches. Science of the Total environmental 628–629, 1340–1351. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.167.
- Chubarenko I., Esiukova E., Bagaev A., Isachenko I., Demchenko N., Zobkov M., Efimova I., Bagaeva M., Khatmullina L. (2018b) Behavior of Microplastics in Coastal Zones, In: Microplastic Contamination in Aquatic Environments. (Eds.) Eddy Y. Zeng. Elsevier. P. 175–223, ISBN 9780128137475, DOI: 10.1016/B978-0-12-813747-5.00006-0.
- Chubarenko I., Esiukova E., Khatmullina L., Lobchuk O., Grave A., Kileso K., Haseler M. (2020b) From macro to micro, from patchy to uniform: analyzing plastic contamination along and across a sandy tide-less coast. Marine Pollution Bulletin 156. 111198. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111198.
- Chubarenko I., Esiukova E., Stepanova N., Chubarenko B., Baudler H. (2013) Down-slope cascading modulated by day/night variations of solar heating. J. Limnol. 72 (2), 240–252. DOI: 10.4081/jlimnol.2013.e19.
- Chubarenko I., Hutter K. (2005) Thermally driven interaction of the littoral and limnetic zones by autumnal cooling process. J. Limnol. 64 (1), 31–42.
- Chubarenko I., Isachenko I., Grave A., Esiukova E., Khatmullina L., Bagaev A. (2019) Resuspension of microplastics particles of different shapes by unidirectional constant flow: laboratory tests. Book of abstracts. International conference on microplatic pollution in Mediterranean Sea, 15–18 September 2019. Capri, Italy. P. 126.
- Chubarenko I., Stepanova N. (2017) Microplastics in sea coastal zone: Lessons learned from the Baltic amber. Environmental Pollution 224, 243–254. DOI: 10.1016/j.en-vpol.2017.01.085.
- Cieślikiewicz W., Dudkowska A., Gic-Grusza G., Jędrasik J. (2017) Extreme bottom velocities induced by wind wave and currents in the Gulf of Gdańsk. Ocean Dynamics 67 (11), 1461–1480. DOI: 10.1007/s10236-017-1098-4.
- Cincinelli A., Stortini A.M., Perugini M., Checchini L., Lepri L. (2001) Organic pollutants in sea-surface microlayer and aerosol in the coastal environment of Leghorn (Tyrrhenian Sea). Marine Chemistry 76 (1–2), 77–98.
- Claessens M., Van Cauwenberghe L., Vandegehuchte M.B., Janssen C.R. (2013) New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. Marine Pollution Bulletin 70, 227–33. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.03.009

- Claessens M., Meester S.D., Landuyt L.V., Clerck K.D., Janssen C.R. (2011) Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. Marine Pollution Bulletin 62, 2199–2204. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.06.030
- Clift R., Grace J., Weber M. (1978) Nonspherical Rigid Particles at Higher Reynolds Number. In: Bubbles, Drops and Particles. Academic Press, New York. P. 142–168.
- Cole M., Lindeque P., Fileman E., Halsband C., Galloway T.S. (2015) The impact of polystyrene microplastics on feeding, function and fecundity in the marine copepod Calanus helgolandicus. Environmental Science and Technology 49 (2), 1130–1137. DOI: 10.1021/ es504525u.
- Cole M., Webb H., Lindeque P.K., Fileman E.S., Halsband C., Galloway T.S. (2014) Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. Sci. Rep. 4 (4528). DOI: 10.1038/srep04528.
- Cole M., Lindeque P.K., Fileman E., Clark J., Lewis C., Halsband C., Galloway T.S. (2016) Microplastics alter the properties and sinking rates of zooplankton faecal pellets. Environmental Science and Technology 50 (6), 3239–3246.
- Cole M., Lindeque P., Fileman E., Halsband C., Goodhead R., Moger J., Galloway T.S. (2013) Microplastic ingestion by zooplankton. Environ. Sci. Technol. 47, 6646–6655.
- Cole M., Lindeque P., Halsband C., Galloway T.S. (2011) Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. Marine Pollution Bulletin 62, 2588–2597. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.09.025.
- Collard F., Gilbert B., Eppe G., Parmentier E., Das K. (2015) Detection of anthropogenic particles in fish stomachs: an isolation method adapted to identification by Raman spectroscopy. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 69, 331–339. DOI: 10.1007/s00244-015-0221-0.
- Collignon A., Hecq J.-H., Glagani F., Voisin P., Collard F., Goffart A. (2012) Neustonic microplastic and zooplankton in the North Western Mediterranean Sea. Marine Pollution Bulletin 64, 861–864.
- Collins M.B., Rigler J. (1982) The use of settling velocity in defining the initiation of motion of heavy mineral grains, under unidirectional flow. Sedimentology 29 (3), 419–426.
- Colton J.B., Burns B.R., Knapp F.D.(1974) Plastic particles in surface waters of the northwestern Atlantic Science 185, 491–497.
- Condon R., Graham W.M., Robinson K.L., Duarte C.M., Pitt K.A., Lucas C.H., Haddock S.H., Sutherland K.R., Dawson M.N., Decker M.B., Mills C.E., Purcell J.E., Malej A., Mianzan H., Uye S., Gelcich S., Madin L.P. (2012) Questioning the Rise of Gelatinous Zooplankton in the World's Oceans. Bioscience 62 (2), 160–169.
- Connors K.A., Dyer S.D., Belanger S.E. (2017) Advancing the quality of environmental microplastic research. Advancing the quality of environmental microplastic research. Environmental Toxicol Chemistry 36, 1697–1703. DOI: 10.1002/etc.3829.

- Convey P., Barnes D., Morton A. (2002) Debris accumulation on oceanic island shores of the Scotia Arc. Antarctica. Polar Biol. 25, 612–617.
- Cooper D.A., Corcoran P.L. (2010) Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. Marine Pollution Bulletin 60, 650–654.
- Cooper D.A. (2012) Effects of Chemical and Mechanical Weathering Processes on the Degradation of Plastic Debris on Marine Beaches (Doctoral dissertation). The University of Western Ontario. Retrieved from: http://ir.lib.uwo.ca/cgi/viewcontent.cgi?arti-cle=1539&context=etd
- Coppock R.L., Cole M., Lindeque P.K., Queirós A.M., Galloway T.S. (2017) A small-scale, portable method for extracting microplastics from marine sediments. Environmental Pollution 230, 829–837. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.07.017.
- Coppock R.L., Galloway T.S., Cole M., Fileman E.S., Queirós A.M., Lindeque P.K. (2019) Microplastics alter feeding selectivity and faecal density in the copepod, Calanus helgolandicus. Science of the Total Environment 687, 780–789.
- Corcoran P.L., Biesinger M.C., Grifi M. (2009) Plastics and beaches: A degrading relationship. Marine Pollution Bulletin 58, 80–84. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2008.08.022.
- Corey A.T. (1949) Influence of shape on the fall velocity of sand grains (Doctoral dissertation, Colorado State University. Libraries). 102 p.
- Costa M.F., Ivar do Sul J.A., Silva-Cavalcanti J.S., Araúja M.C.B., Spengler A., Tourinho P.S. (2010) On the importance of size of plastic fragments and pellets on the strandline: a snapshot of a Brazilian beach. Environ. Monit. Assess. 168, 299–304. DOI: 10.1007/s10661-009-1113-4.
- Costa M.F., Silva-Cavalcanti J.S., Barletta M. (2011) Plastics buried in the inter-tidal plain of an estuarine system. Journal of Coastal Research SI 64 (Proceedings of the 11th International Coastal Symposium), 339–343. Szczecin. Poland. ISSN 0749-0208.
- Courtene-Jones W., Quinn B., Gary S.F., Mogg A.O.M., Narayanaswamy B.E. (2017) Microplastic pollution identified in deep-sea water and ingested by benthic invertebrates in the Rockall Trough, North Atlantic Ocean. Environmental Pollution 231, 271–280. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.08.026.
- Cózar A., Echevarría F., González-Gordillo J.I., Irigoien X., Úbeda B., Hernández-León S., Palmae Á.T., Navarrof S., García-de-Lomasa J., Ruizg A., Fernández-de-Puellesh M.L., Duarte C.M. (2014) Plastic debris in the open ocean. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 111(28), 10239–10244. DOI: 10.1073/pnas.1314705111.
- Cózar A., Martí E., Duarte C.M., García-de-Lomas J., Van Sebille E., Ballatore T.J., Eguíluz V.M., González-Gordillo J.I., Pedrotti M.L., Echevarría F., Troublè R., Irigoien X. (2017) The Arctic Ocean as a dead end for floating plastics in the North Atlantic branch of the thermohaline circulation. Sci. Adv. 3, e1600582. DOI: 10.1126/sciadv.1600582.

- Craik A.D.D., Leibovich S. (1976) A rational model for Langmuir circulations. J. Fluid Mech. 73, 401–426.
- Crawford C.B., Quinn B. (2017) Microplastic Pollutants. Elsevier. 336 p.
- Crichton E.M., Noël M., Gies E.A., Ross P.S. (2017) A novel, density-independent and FTIR-compatible approach for the rapid extraction of microplastics from aquatic sediments. Analytical Methods 9, 1419–1428. DOI: 10.1039/C6AY02733D.
- Critchell K., Lambrechts J. (2016) Modelling accumulation of marine plastics in the coastal zone; what are the dominant physical processes? Estuarine. Coastal and Shelf Science 171, 111–122.
- Cummings J.A. (2005) Operational multivariate ocean data assimilation. Q. J. R. Meteorol. Soc. 131, 3583–3604. DOI: 10.1256/qj.05.105.
- Cunha C., Faria M., Nogueira N., Ferreira A., Cordeiro N. (2019) Marine vs freshwater microalgae exopolymers as biosolutions to microplastics pollution. Environmental Pollution 249, 372–380.
- Cunliffe M., Wurl O. (2014) Guide to best practices to study the ocean's surface. Plymouth, UK. Marine Biological Association of the United Kingdom for SCOR. 118 p. http://www.scorint.org/Publications/SCOR_GuideSeaSurface_2014.pdf
- Dai Z., Zhang H., Zhou Q., Tian Y., Chen T., Tu C., Fu C., Luo Y. (2018) Occurrence of microplastics in the water column and sediment in an inland sea affected by intensive anthropogenic activities. Environmental Pollution 242. Part B, 1557–1565. DOI: 10.1016/j. envpol.2018.07.131.
- Dallavalle J.M. (1948) Micrometrics: The Technology of Fine Particles. London: Pitman. 555 p.
- Dang H., Lovell C.R. (2015) Microbial Surface Colonization and Biofilm Development in Marine Environments. Microbiology and molecular biology reviews: MMBR 80, 91–138.
- Danso D., Schmeisser C., Chow J., Zimmermann W., Wei R., Leggewie C., Li X., Hazen T., Streit W.R. (2018) Applied Environmental Microbiology 84, UNSP e02773-17.
- Daumas R., Laborde P.L., Marty J.C., Saliot A. (1976) Influence of sampling method on the chemical composition of water surface films. Limnol. Oceanogr. 21, 319–326.
- Davies M.S., Hawkins S.J. (1998) In: Advances in marine biology. 34. P. 1–71. Academic Press.
- Dawson A L., Kawaguchi S., King C.K., Townsend K.A., King R., Huston W.M., Nash S.M.B. (2018) Nature communications 9 (1), 1001.
- De Haan W.P., Sanchez-Vidal A., Canals M., Party N.S.S. (2019) Floating microplastics and aggregate formation in the Western Mediterranean Sea. Marine Pollution Bulletin 140, 523–535.
- De Ruijter V., Milou A., Costa V. (2019) Assessment of microplastics distribution and stratification in the shallow marine sediments of Samos island, Eastern Mediterranean sea, Greece. Mediterranean Marine Science 20 (4), 736–744. DOI: 10.12681/ mms.19131

- De Witte B., Devriese L., Bekaert K., Hoffman S., Vandermeersch G., Cooreman K., Robbens J. (2014) Quality assessment of the blue mussel (Mytilus edulis): comparison between commercial and wild types. Marine Pollution Bulletin 85 (1), 146–55. DOI: 10.1016/j. marpolbul.2014.06.006.
- Debrot A.O., Tiel A.B., Bradshaw J.E. (1999) Beach debris in Curacao. Marine Pollution Bulletin 38, 795–801.
- Dehaut A., Cassone A-L., Frere L., Hermabessiere L., Himber C., Rinnert E., Riviere G., Lambert C., Soudant P., Huvet A. et al. (2016) Microplastics in seafood: benchmark protocol for their extraction and characterization. Environmental Pollution 215, 223–233. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.05.018.
- Dekiff J.H., Remy D., Klasmeier J., Fries E. (2014) Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. Environmental Pollution 186, 248–256.
- De-la-Torre G.E., Dioses-Salinas D.C., Castro J.M., Antay R., Fernández N.Y., Espinoza-Morriberón D., Saldaña-Serrano M. (2020) Abundance and distribution of microplastics on sandy beaches of Lima. Marine Pollution Bulletin 151, 110877. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110877.
- Derraik J.G. (2002) The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. Marine Pollution Bulletin 44 (9), 842–852. DOI: 10.1016/S0025-326X(02)00220-5.
- Desforges J.-P.W., Galbraith M., Dangerfield N., Ross P.S. (2014) Widespread distribution of microplastics in subsurface seawater in the NE Pacific Ocean. Marine Pollution Bulletin 79, 94–99. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.12.035.
- Desforges J., Galbraith M.G., Ross P.S. (2015) Ingestion of Microplastics by Zooplankton in the Northeast Pacific Ocean. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 69, 320–330. DOI: 10.1007/s00244-015-0172-5.
- Dethleff D., Kempema E.W., Koch R., Chubarenko I. (2009) On the helical flow of Langmuir circulation: approaching the process of suspension freezing. Cold Regions Science Technology 56, 50–57.
- Devriese L.I., van der Meulen M.D., Maes T. et al. (2015) Microplastic contamination in brown shrimp (Crangon crangon, Linnaeus 1758) from coastal waters of the Southern North Sea and Channel area. Marine Pollution Bulletin 98 (1–2), 179–187. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.06.051.
- Dietrich W.E. (1982) Settling velocity of natural particles. Water resources research 18 (6), 1615–1626.
- Döös K., Meier H.E.M., Döscher R. (2004) The Baltic haline conveyor belt or the overturning circulation and mixing in the Baltic. Ambio 33 (4–5), 261–266.
- Doyle M.J., Watson W., Bowlin N.M., Sheavly S.B. (2011) Plastic particles in coastal pelagic ecosystems of the Northeast Pacific ocean. Marine Environmental Research 71, 41–52.
- Driedger A.G.J., Dürr H.H., Mitchell K., Van Cappellen P. (2015) Plastic debris in the Laurentian Great Lakes: a review. J. Gt. Lakes Res. 41, 9–19.

- Dris R., Gaspéri J., Rocher V., Saad M., Renault N., Tassin B. (2015) Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. Environmental Chemistry 12. DOI: 10.1071/EN14167.
- Dris R., Gasperi J., Rocher V., Tassin B. (2018) Synthetic and non-synthetic anthropogenic fibers in a river under the impact of Paris Megacity: sampling methodological aspects and flux estimations. Science of the Total Environment 618, 157–164. DOI: 10.1016/j. scitotenv.2017.11.009.
- Dubaish F., Liebezeit G. (2013) Suspended microplastics and black carbon particles in the jade system, Southern North Sea. Water, Air, Soil Pollution 224, 1352. DOI: 10.1007/s11270-012-1352-9.
- Duis K., Coors A. (2016) Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects Environmental Sciences Europe 28 (2). DOI: 10.1186/s12302-015-0069-y.
- Dümichen E., Barthel A.K., Braun U. et al. (2015) Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. Water Research 85, 451–457. DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.002.
- Dümichen E., Eisentraut P., Bannick C.G., Barthel A.K., Senz R., Braun U. (2017) Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method. Chemosphere 174, 572–584. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.010.
- Eerkes-Medrano D., Thompson R.C., Aldridge D.C. (2015) Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. Water Research 75, 63–82.
- Efimova I., Bagaeva M., Bagaev A., Kileso A., Chubarenko I.P. (2018) Secondary Microplastics Generation in the Sea Swash Zone With Coarse Bottom Sediments: Laboratory Experiments. Frontiers in Marine Science 5, 313. DOI: 10.3389/fmars.2018.00313.
- Egger M., Sulu-Gambari F., Lebreton L. (2020) First evidence of plastic fallout from the North Pacific Garbage Patch. Scientific Reports 10, 7495. DOI: 10.1038/s41598-020-64465-8.
- Ehrhardt M., Derenbach J. (1980) Phthalate esters in the Kiel Bight. Marine Chemistry 8 (4), 339–346. DOI: 10.1016/0304-4203(80)90023-7.
- Eisma D. (1986) Flocculation and de-flocculation of suspended matter in estuaries. Netherlands Journal of Sea Research 20 (2–3), 183–199. DOI: 10.1016/0077-7579(86)90041-4.
- Elfrink B., Baldock T. (2002) Hydrodynamics and sediment transport in the swash zone: a review and perspective. Coastal Engineering 45, 149–167.
- Emeis K., Christiansen C., Edelvang K., Jähmlich S., Kozuch J., Laima M., Leipe T., Löffler A., Lund-Hansen L.C., Miltner A., Pazdro K., Pempkowiak J., Pollehne F., Shimmield T., Voss M., Witt G. (2002) Material transport from the near shore to the basinal environment in the southern Baltic Sea. II: Synthesis of data on origin and properties of material. Journal of Marine Systems 35, 151–168. DOI: 10.1016/S0924-7963(02)00127-6.

- Emelyanov E.M. (2002) Geology of the Gdansk Basin, Baltic Sea. Yantarnyi skaz, Kaliningrad. 496 p.
- Emelyanov E., Kravtsov V., Savin Y., Paka V., Khalikov I. (2010) Influence of chemical weapons and warfare agents on the metal contents in sediments in the Bornholm Basin, the Baltic Sea. Baltica 23, 77–91.
- Enders K., Käppler A., Biniasch O. et al. (2019) Tracing microplastics in aquatic environments based on sediment analogies. Scientific Reports 9, 15207. DOI: 10.1038/s41598-019-50508-2.
- Enders K., Lenz R., Stedmon C.A., Nielsen T.G. (2015) Abundance, size and polymer composition of marine microplastics ≥ 10 µm in the Atlantic Ocean and their modelled vertical distribution. Marine Pollution Bulletin 100 (1), 70–81. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.09.027.
- Endo S., Takizawa R., Okuda K., Takada H., Chiba K. et al. (2005) Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. Marine Pollution Bulletin 50 (10), 1103–1114.
- Endo S., Yuyama M., Takada H. (2013) Desorption kinetics of hydrophobic organic contaminants from marine plastic pellets. Marine Pollution Bulletin 74 (1), 125–131.
- Engler R.E. (2012) The Complex Interaction between Marine Debris and Toxic Chemicals in the Ocean: Critical Review. Environmental Science and Technology 46 (22), 12302–12315. DOI: 10.1021/es3027105.
- Engel A., Thoms S., Riebesell U., Rochelle-Newall E., Zondervan I. (2004) Polysaccharide aggregation as a potential sink of marine dissolved organic carbon. Nature 428 (6986), 929.
- Eo S., Hong S.H., Song Y.K., Lee J., Lee J., Shim W.J. (2018) Abundance, composition, and distribution of microplastics larger than 20 μm in sand beaches of South Korea. Environmental Pollution 238, 894–902. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.03.096.
- EPA, US Environmental Protection Agency (1992) Supplemental Guidance to RAGS: Calculating the Concentration Term. Office of Solid Waste and Emergency Response 9285-7.
- Eran S., Roman B., Marder M., Shin G.S., Swinney H.L. (2002) Mechanics: Buckling cascades in free sheets. Nature 419, 579.
- Eremina T., Ershova A., Martin G., Shilin M. (2018) Marine litter monitoring: review for the Gulf of Finland coast, in: 2018 IEEE/OES Baltic International Symposium (BALTIC). Presented at the 2018 IEEE/OES Baltic International Symposium (BALTIC), IEEE, Klaipeda, Lithuania. P. 1–8. DOI: 10.1109/BALTIC.2018.8634860.
- Eriksson C., Burton H. (2003). Origins and biological accumulation of small plastic particles in fur seals from Macquarie Island. Ambio 32, 380–385.
- Eriksen M., Lebreton L.C.M., Carson H.S., Thiel M., Moore C.J., Borerro J.C., Galgani F.G., Ryan P.G., Reisser J.W. (2014) Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. PloS one 9 (12), e111913. DOI: 10.1371/journal.pone.0111913.

- Eriksen M., Maximenko N., Thiel M., Cummins A., Lattin G., Wilson S., Hafner J., Zellers A., Rifman S. (2013) Plastic pollution in the South Pacific subtropical gyre. Marine Pollution Bulletin 68, 71–76. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2012.12.021.
- Eriksen M., Mason S., Wilson S., Box C., Zellers A., Edwards W., Farley H., Amato S.(2013) Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. Marine Pollution Bulletin 77, 177–182.
- Erni-Cassola G., Gibson M.I., Thompson R.C., Christie-Oleza J.A. (2017) Lost, but found with Nile red: a novel method for detecting and quantifying small microplastics (1 mm to 20 µm) in environmental samples. Environmental Science and Technology 51, 13641–13648. DOI: 10.1021/acs.est.7b04512.
- Erni-Cassola G., Zadjelovic V., Gibson M.I., Christie-Oleza J.A. (2019) Distribution of plastic polymer types in the marine environment; A meta-analysis. Journal of Hazardous Materials 369, 691–698. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.067.
- Esiukova E. (2017) Plastic pollution on the Baltic beaches of Kaliningrad region, Russia. Marine Pollution Bulletin 114 (2), 1072–1080. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.10.001.
- Esiukova E., Chubarenko B., Simon F.-G. (2018) Debris of geosynthetic materials on the shore of South-Eastern Baltic (Kaliningrad Oblast, Russian Federation). 2018 IEEE/OES. Baltic International Symposium (BALTIC). P. 1–6. DOI: 10.1109/BALTIC.2018.8634842.
- Esiukova E., Khatmullina L., Lobchuk O., Grave A., Kileso A., Haseler M., Zyubin A., Chubarenko I. (2020a) From macro to micro: dataset on plastic contamination along and across a sandy tide-less coast (the Curonian Spit, the Baltic Sea). Data in Brief 30, 105635. DOI: 10.1016/j.dib.2020.105635.
- Esiukova E., Zobkov M, Chubarenko I. (2020b) Data on microplastic contamination of the Baltic Sea bottom sediment samples in 2015–2016. Data in Brief 28, 104887 DOI: 10.1016/j.dib.2019.104887.
- Eurostat (2014) Tobacco consumption statistics statistics explained. URL. https://ec. europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Tobacco_consumption_statistics, Access date: 27 January 2020.
- Fahrenfeld N.L., Arbuckle-Keil G., Beni N.N., Bartelt-Hunt S.L. (2019) Trends in Analytical Chemistry 112, 2248–254.
- Faller A.J., Woodcock A.H. (1964) The spacing of windrows of Sargassum in the ocean. Journal Marine Research 22 (1), 22–29.
- Farrell P., Nelson K. (2013) Trophic level transfer of microplastic: Mytilus edulis (L.) to Carcinus maenas (L.). Environmental Pollution 177, 1–3. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.01.046.
- Farrow D.E. (2004) Periodically forced natural convection over slowly varying topography. Journal of Fluid Mechanics 508, 1–21.
- Fauna & Flora International (2017) Removing or restricting microplastic ingredients or "microbeads" from consumer and industrial products. Guidance. Version 1. P. 48. Available at: https://issuu.com/faunaflora/docs/microbeads-guidance-document

- Fauvelle V., Castro-Jimenez J., Schmidt N., Carlez B., Panagiotopoulos C., Sempéré Richard (2018) One-Single Extraction Procedure for the Simultaneous Determination of a Wide Range of Polar and Nonpolar Organic Contaminants in Seawater. Frontiers in Marine Science 5, 295–295.
- Fazey F.M., Ryan P.G. (2016) Biofouling on buoyant marine plastics: an experimental study into the effect of size on surface longevity. Environmental Pollution 210, 354–360.
- Feistel R., Naush G., Wastmund N.J. (Eds.) (2008) State and Evolution of the Baltic Sea, 1952–2005. A Detailed 50-Year Survey of Meteorology and Climate, Physics, Chemistry, Biology and Marine Environment. Wiley & Sons. 712 p.
- Fendall I.S., Sewell M.A. (2009) Contributing to marine pollution by washing your face: microplastics in facial cleansers. Marine Pollution Bulletin 58, 1223–1228.
- Feng Z., Zhang T., Wang J., et al. (2020) Spatio-temporal features of microplastics pollution in macroalgae growing in an important mariculture area, China. The Science of the Total Environment 719, 137490. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137490
- Feng H., Zhang W., Zhu Y., Lei Z., Ji X. (2017) Sampling Surface Particle Size Distributions and Stability Analysis of Deep Channel in the Pearl River Estuary. China Ocean Eng. 31 (3), 299–307.
- Fer I., Lemmin U., Thorpe S.A. (2002) Winter cascading of cold water in Lake Geneva. J. Geophys. Res.-Oceans 107(C6).
- Ferguson J.G., Grutzner W.E., Koehler D.C., Skinner R.S., Skubiak M.T., Wetherell D.H. (1964) No. 1 ESS Apparatus and Equipment. The Bell System Technical J. 2355–2439. https://archive.org/details/bstj43-5-2355.
- Field S.B., Klaus M., Moore M.G., Nori F. (1997) Chaotic dynamics of falling disks. Nature 388 (6639), 252–254.
- Filella M. (2015) Questions of size and numbers in environmental research on microplastics: methodological and conceptual aspects. Environmental Chemistry 12, 527–538. DOI: 10.1071/EN15012.
- Finn J.R., Li M., Apte S.V. (2016) Particle based modelling and simulation of natural sand dynamics in the wave bottom boundary layer. Journal of Fluid Mechanics 796, 340–385.
- Fischer M., Scholz-Böttcher B.M. (2019) Microplastics analysis in environmental samples-recent pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry method improvements to increase the reliability of mass-related data. Analytical Methods 11, 2489–2497. DOI: 10.1039/C9AY00600A.
- Fitridge I., Dempster T., Guenther J., De Nys R. (2012) The impact and control of biofouling in marine aquaculture: a review. Biofouling 28 (7), 649–669. DOI: 10.1080/08927014.2012.700478.
- Fleet D., Van Franeker J., Dagevos J., Hougee M. (2009) Marine litter. Thematic report no. 3.8. In: Marencic H., Vlas J.d. (Eds.). Quality Status Report 2009.WaddenSea Ecosystem

No. 25. CommonWadden Sea Secretariat, Trilateral Monitoring and Assessment Group, Wilhelmshaven, Germany.

- Flemming N.C. (1965) Form and function of sedimentary particles. J. Sed. Petrol. 35, 381–390.
- Foekema E.M., De Gruijter C., Mergia M.T., Van Franeker J.A., Murk A.J., Koelmans A.A. (2013) Plastic in north sea fish. Environmental Science and Technology 47, 8818–8824.
- Folkö A. (2015) Examensarbete i miljö- och hälsoskydd, Stockholms universitet och Käppalaförbundet. Available online: https://www.kappala.se/Documents/Rapporter/Industrikontroll/Microplastics%20Folk%C3%B6%20Amanda%202015.pdf.
- Forrest S.A., Holman L., Murphy M., Vermaire J.C. (2019) Citizen science sampling programs as a technique for monitoring microplastic pollution: results, lessons learned and recommendations for working with volunteers for monitoring plastic pollution in freshwater ecosystems. Environmental Monitoring and Assessment 191(172). DOI: 10.1007/s10661-019-7297-3.
- Fotopoulou K.N., Karapanagioti H.K. (2015) Surface properties of beached plastics. Environmental Science Pollution Research 22: 11022–11032. DOI: 10.1007/s11356-015-4332-y.
- Francois R., Honjo S., Krishfield R., Manganini S. (2002) Factors controlling the flux of organic carbon to the bathypelagic zone of the ocean. Global Biogeochem. Cy. 16, 1087.
- Frère L., Paul-Pont I., Moreau J., Soudant P., Lambert C., Huvet A., Rinnert E. (2016) A semi-automated Raman micro-spectroscopy method for morphological and chemical characterizations of microplastic litter. Marine Pollution Bulletin 113 (1), 461–468. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.10.051.
- Frias J.P.G.L., Antunes J.C., Sobral P. (2013) Local marine litter survey: A case study in Alcobaça municipality, Portugal. Journal of Integrated Coastal Zone Management 13 (2), 169–179. DOI: 10.5894/rgci395.
- Fries E., Dekiff J.H., Willmeyer J., Nülle M.-T., Ebert M., Remy D. (2013) Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. Environ. Sci. Process Impact. 15, 1949–1956. DOI: 10.1039/c3em00214d.
- Frias J.P.G.L., Nash R. (2019) Microplastics: Finding a consensus on the definition. Marine Pollution Bulletin 138, 145–147. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.11.022.
- Frias J.P.G.L., Otero V., Sobral P. (2014) Evidence of microplastics in samples of zooplankton from Portuguese coastal waters. Marine Environmental Research 95, 89–95.
- Frias J.P.G.L., Sobral P., Ferreira A.M. (2010) Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. Marine Pollution Bulletin 60, 1988–1992.
- Frias J., Pagter E., Nash R., O'Connor I., Carretero O., Filgueiras A., Viñas L., Gago J., Antunes J., Bessa F., Sobral P., Goruppi A., Tirelli V., Pedrotti M.L., Suaria G., Aliani S., Lopes C., Raimundo J., Caetano M., Palazzo L., Lucia G.A.d., Camedda A., Muniategui S.,

Grueiro G., Fernandez V., Andrade J., Dris R., Laforsch C., Scholz-Böttcher B.M., Gerdts G. (2018) Standardised protocol for monitoring microplastics in sediments. JPI-Oceans BASEMAN project. DOI: 10.13140/RG.2.2.36256.89601/1.

- Fujieda S., Sasaki K. (2005) Stranded debris of foamed plastic on the coast of Eta island and Kurahashi island in Hiroshima Bay. Nippon Suisan Gakkaishi 71, 755–761.
- Gabitto J. (2008) Drag coefficient and settling velocity for particles of cylindrical shape / J. Gabitto, C. Tsouris. Powder Technology 183 (2), 314–322.
- Gago J., Filgueiras A., Pedrotti M.L., Caetano M., Frias J. (2018) Standardised protocol for monitoring microplastics in seawater. Deliverable 4.1. JPI-Oceans BASEMAN Project. 33 p. DOI: 10.25607/OBP-605.
- Galgani F., Hanke G., Werner S., Oosterbaan L., Nilsson P., Fleet D., Kinsey S., Thompson R.C., Van Franeker J., Vlachogianni T., Scoullos M., Veiga J.M., Palatinus A., Matiddi M., Maes T., Korpinen S., Budziak A., Leslie H., Gago J., Liebezeit G. (2013) Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas. EUR Scientific and Technical Research Series. P. 128. DOI: 10.2788/99475.
- Galgani L., Tsapakis M., Pitta P., Tsiola A., Tzempelikou E., Kalantzi I., Dafnomili E. (2019) Microplastics increase the marine production of particulate forms of organic matter. Environmental Research Letters 14, 124085. DOI: 10.1088/1748-9326/ab59ca.
- Galil B.S., Golik A., Türkay M. (1995) Litter at the bottom of the sea: a seabed survey in the Eastern Mediterranean. Marine Pollution Bulletin 30, 22–24.
- Gallo F., Fossi C., Weber R., Santillo D., Sousa J., Ingram I., Nadal A., Romano D. (2018) Marine litter plastics and microplastics and their toxic chemicals components: the need for urgent preventive measures. Environmental Sciences Europe 30 (1), 13. DOI: 10.1186/ s12302-018-0139-z.
- Galloway T.S. (2015) Micro- and nano-plastics and human health. In M. Bergmann, L. Gutow, M. Klages (Eds.). Marine anthropogenic litter. P. 347–370. Berlin: Springer.
- Galloway T.S., Cole M., Lewis C. (2017) Interactions of microplastic debris throughout the marine ecosystem. Nature ecology and evolution 1 (5), 0116.
- Gardette M., Anthony Perthue, Jean-Luc Gardette, Tünde Janecska, Enikő Földes, Béla Pukánszky, Sandrine Therias (2013) Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. Polymer Degradation and Stability 98, 2383–2390. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017.
- Garrigós M.C., Marín M.L., Cantó A., Sánchez A. (2004) Determination of residual styrene monomer in polystyrene granules by gas chromatography-mass spectrometry. J Chromatogr A. 1061 (2), 211–216. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.10.102.
- Gasperi J., Dris R., Bonin T., Rocher V., Tassin B. (2014) Assessment of floating plastic debris in surface water along the Seine River. Environmental Pollution 195, 163.
- Gawarkiewicz G., Chapman, D.C. (1995) A numerical study of dense water formation and transport on a shallow, sloping continental shelf. J. Geophys. Res. 100 (C3), 4489–4507.

- GESAMP (2015) Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: A global assessment. Kershaw PJ, ed. Reports and Studies 90. International Maritime Organization, London, UK.
- GESAMP (2016) Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: part two of a global assessment (Kershaw P.J., and Rochman C.M., eds). (IMO/FAO/UNES-CO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). Rep. Stud. GESAMP No. 93. 220 p.
- GESAMP (2019) Guidelines or the monitoring and assessment of plastic litter and microplastics in the ocean. Kershaw P.J., Turra A., Galgani F. (Eds.), (IMO/FAO/UNESCO-IOC/ UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP/ISA Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). Rep. Stud. GESAMP No. 99. 130 p.
- Gewert B., Ogonowski M., Barth A. MacLeod M. (2017) Abundance and composition of near surface microplastics and plastic debris in the Stockholm Archipelago, Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin 120, 292–302. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.04.062.
- Gewert B., Plassmann M.M., MacLeod M. (2015) Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. Environ. Sci.: Processes Impacts 17, 1513– 1521 DOI: 10.1039/C5EM00207A.
- Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. (2017) Production, use, and fate of all plastics ever made. Sci. Adv. 3, e1700782. DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
- Ghosal S., Chen M., Wagner J., Wang Z.-M., Stephen Wall S. (2018) Molecular identification of polymers and anthropogenic particles extracted from oceanic water and fish stomach. A Raman micro-spectroscopy study. Environmental Pollution. DOI: 10.1016/j. envpol.2017.10.014.
- Gibbs R.J. (1974) Principles of studying suspended materials in water. In: R.J. Gibbs (Ed.), Suspended Solids in Water. Plenum, New York. P. 3–15.
- Gilbert J.M., Reichelt-Brushett A.J., Bowling A.C., Christidis L. (2016) Plastic ingestion in marine and coastal bird species of southeastern Australia. Marine Ornithology 44, 21–26.
- Gilfillan L.R., Ohman M.D., Doyle M.J., Watson W. (2009) Occurrence of plastic micro-debris in the Southern California Current System. CalCOFI Rep. 50, 123–133.
- Gill A.E. (1982) Atmosphere-Ocean Dynamics. International Geophysics Series. Vol. 30. Academic Press. New York, London. 662 p.
- Gladyshev M.I. (2002) of the surface microlayer of aquatic ecosystems. IWA Publishing, London. 148 p.
- Gniadek M., Dąbrowska A. (2019) The marine nano- and microplastics characterisation by SEM-EDX: The potential of the method in comparison with various physical and chemical approaches. Marine Pollution Bulletin 148, 210–216. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.07.067.

- Goldstein M.C., and Goodwin D.S. (2013) Gooseneck barnacles (Lepas spp.) ingest microplastic debris in the North Pacific Subtropical Gyre. Peer J 1:e184.
- Goldstein M.C., Rosenberg M., Cheng L. (2012) Increased oceanic microplastic debris enhances oviposition in an endemic pelagic insect. Biol. Lett. 8, 817–820. DOI: 10.1098/ rsbl.2012.0298.
- Goldstein M.C., Titmus A.J., Ford M. (2013) Scales of sptial heterogeneity of plastic marine debris in the northeast Pacific Ocean. Plos One 8, e80020.
- Goodier K. (1961) Making and using an expanded plastic. New Scientist 240, 706.
- Gorokhova, E. (2015) Screening for microplastic particles in plankton samples: how to integratemarine litter assessment into existingmonitoring programs? Marine Pollution Bulletin 99 (1–2), 271–275. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.07.056.
- Goss H., Jaskiel J., Rotjan R. (2018) Thalassia testudinum as a potential vector for incorporating microplastics into benthic marine food webs. Marine Pollution Bulletin 135, 1085–1089. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.08.024.
- Gouin T., Roche N., Lohmann R., Hodges G. (2011) A thermodynamic approach for assessing the environmental exposure of chemicals absorbed to microplastic. Environmental Science and Technology 45, 1466–1472.
- Graca B., Szewc K., Zakrzewska D., Dołęga A., Szczerbowska-Boruchowska M. (2017) Sources and fate of microplastics in marine and beach sediments of the Southern Baltic Sea a preliminary study. Environmental Science Pollution Research 24, 7650–7661. DOI: 10.1007/s11356-017-8419-5.
- Graf G. (1989) Benthic-pelagic coupling in a deep-sea benthic community. Nature 341(6241), 437–439.DOI: 10.1038/341437a0.
- Graf W. (1971) Hydraulics of sediment transport, McGraw-Hill, New York. P. 513.
- Graham E.R., Thompson, J.T. (2009) Deposit- and suspension-feeding sea cucumbers (Echinodermata) ingest plastic fragments. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology 368, 22–29.
- Grant-Jacob J., Xie Y., Mackay B.S., Praeger M., McDonnell M., Heath D.J., Loxham M., Eason R.W., Mills B. (2019) Particle and salinity sensing for the marine environment via deep learning using a Raspberry Pi. Environ. Res. Commun. 1, 035001. DOI: 10.1088/2515-7620/ab14c9.
- Gray A.D., Wertz H., Leads R.R., Weinstein J.E. (2018) Microplastic in two South Carolina Estuaries: occurrence, distribution, and composition. Marine Pollution Bulletin 128, 223–233. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.01.030.
- Gregory M.R. (1977) Plastic pellets on New-Zealand beaches. Marine Pollution Bulletin 8 (4), 82–84. DOI: 10.1016/0025-326x(77)90193-x.
- Gregory M.R. (1978) Accumulation and distribution of virgin plastic granules on New Zealand beaches. New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research 12, 399–414. DOI: 10.1080/00288330.1978.9515768.

- Gregory M.R. (1983) Virgin plastic granules on some beaches of eastern Canada and Bermuda. Marine Environmental Research 10, 73–92.
- Gregory M.R. (1996) Plastic 'scrubbers' in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified. Marine Pollution Bulletin 32, 867–871.
- Gregory M.R., Andrady A.L. (2003) Plastics in the marine environment. In: Andrady A.L. (Ed.). Plastics and the Environment. John Wiley & Sons, Hoboken. P. 379–401.
- Gregory M.R., Johnston K.A. (1987) A nontoxic substitute for hazardous heavy liquids– aqueous sodium polytungstate (3Na₂WO₄.9WO₃.H₂O) solution (Note). New Zealand Journal of Geology and Geophysics 30 (3), 317–320. DOI:10.1080/00288306.1987.1055 2626
- Guha A. (2008) Transport and deposition of particles in turbulent and laminar flow. Annual Review Fluid of Mechanics 40, 311–341.
- Guide to Microplastic Identification. Marine & Environmental Research Institute (2012). https://sfylifas.ufl.edu/media/sfylifasufledu/flagler/sea-grant/pdf-files/microplastics/ MERI_Guide-to-Microplastic-Identification.pdf.
- Gulev S.K, Grigorieva V., Sterl A. (2016) Global atlas of ocean waves. Available online: https://sail.ocean.ru/atlas/.
- Guo J. (2002) Logarithmic matching and its applications in computational hydraulics and sediment transport. Journal of Hydraulic research 40 (5), 555–565.
- Gushchin A.V., Veremeichik Ya.V. (2019) Microplastic in the Food of Small Sandeel Ammodytes tobianus from the Littoral of the Curonian Spit of the Baltic Sea. Journal of Ichthyology 59 (4), 628–632. DOI: 10.1134/S0032945219040064.
- Gusmão F., Di Domenico M., Amaral A.C.Z., Martinez Garcia A., Gonzalez B.C., Worsaae K., ... Cunha Lana P.D. (2016) In situ ingestion of microfibres by meiofauna from sandy beaches. Environmental Pollution 216, 584–590. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.06.015.
- Gutow L., Eckerlebe A., Giménez L., Saborowski R. (2016) Experimental evaluation of seaweeds as a vector for microplastics into marine food webs. Environmental Science and Technology 50, 915–923. DOI: 10.1021/acs.est.5b02431.
- Gutow L., Ricker M., Holstein J.M., Dannheim J., Stanev E.V., Wolff J.O. (2018) Distribution and trajectories of floating and benthic marine macrolitter in the south-eastern North Sea. Marine Pollution Bulletin 131, 763–772.
- Hackett B., Breivik Ø., Wettre C. (2006) Forecasting the drift of objects and substances in the ocean. In: Ocean Weather Forecasting: An Integrated View of Oceanography. Chassignet E.P., Verron J. (Eds.). Springer. P. 507–523.
- Hallermeier R.J. (1981) Terminal settling velocity of commonly occurring sand grains. Sedimentology 28, 859–865.
- Hamid S.H., Prichard W.H. (1991) Mathematical modeling of weather-induced degradation of polymer properties. J. Appl. Polym. Sci. 43, 651–678. DOI: 10.1002/app.1991

- Hammersley J.M., Handscomb D.C. (1964) Monte Carlo methods. Fletcher and Son Ltd., Norwich. 178 p.
- Hansen R.A., Gross A. (2019) Determination of microplastics in coastal beach sediments along Kattegat Sea, Denmark. Theoretical and Applied Ecology 2, 75–82. DOI: 10.25750/1995-4301-2019-2-075-082.
- Hanvey J., Lewis P., Lavers J., Crosbie N., Pozo K., Clarke B. (2017) A review of analytical techniques for quantifying microplastics in sediments. Analytical Methods 9 (9), 1369. DOI: 10.1039/c6ay02707e.
- Hardesty B.D., Harari J., Isobe A., Lebreton L., Maximenko N., Potemra J., Van Sebille E., Vethaak A.D., Wilcox C. (2017) Using numerical model simulations to improve the understanding of micro-plastic distribution and pathways in the marine environment. Frontiers in Marine Science 4, 30.
- Hardy J.T., Coley J.A., Antrin L.D., Kiesser S.L. (1988) A hydrophobic large-volume sampler for collecting aquatic surface microlayers: characterization and comparison with the glass plate method. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 45 Ž5, 822–826.
- Harrison J.P., Ojeda J.J., Romero-González M.E. (2012) The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic micro-plas-tics in marine sediments. Science of the Total Environment 416, 455–463. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.078.
- Harrison J.P., Hoellein T.J., Sapp M., Tagg A.S., Ju-Nam Y., Ojeda J.J. (2018) Microplastic-associated biofilms: a comparison of freshwater and marine environments. In Freshwater Microplastics. P. 181–201. Springer, Cham.
- Harrison J.P., Sapp M., Schratzberger M., Osborn A.M. (2011) Interactions between microorganisms and marine microplastics: a call for research. Mar. Technol. Soc. J. 45, 12–20.
- Harshvardhan K., Jha B. (2013) Biodegradation of low-density polyethylene by marine bacteria from pelagic waters, Arabian Sea, India. Marine Pollution Bulletin 77, 100–106.
- Hartmann N.B., Hüffer T., Thompson R.C., Hassellöv M., Verschoor A., Daugaard A.E., Rist S., Karlsson T., Brennholt N., Cole M., Herrling M.P., Hess M.C., Ivleva N.P., Lusher A. L., Wagner M. (2019) Are we speaking the same language? Recommendations for a definition and categorization framework for plastic debris. Environmental Science and Technology 53, 1039–1047. DOI: 10.1021/acs.est.8b05297.
- Harvey G.W., Burzell L.A. (1972) A simple microlayer method for small samples. Limnol Oceanogr. 17, 156–157.
- Haseler M., Balciunas A., Hauk R., Sabaliauskaite V., Chubarenko I., Ershova A., Schernewski G. (2020) Marine Litter Pollution in Baltic Sea Beaches – Application of the Sand Rake Method. Front. Environ. Science 8, 599978. DOI: 10.3389/fenvs.2020.599978.
- Haseler M., Schernewski G., Balčiūnas A., Sabaliauskaite V. (2018) Monitoring methods for large micro- and meso-litter and applications at Baltic beaches. J. Coast. Conserv. 22, 27–50, DOI: 10.1007/s11852-017-0497-5.

- Haseler M., Weder C., Buschbeck L., Wesnigk S., Schernewski G. (2019) Cost-effective monitoring of large micro- and meso-litter in tidal and flood accumulation zones at south-western Baltic Sea beaches. Marine Pollution Bulletin 149. DOI: 10.1016/j.mar-polbul.2019.110544.
- Hassan W.N., Ribberink J.S. (2005) Transport processes of uniform and mixed sands in oscillatory sheet flow. Coast. Eng. 52, 745–770.
- Hauser R., Calafat A.M. (2005) Phthalates and human health. Occup. Environ. Med. 62 (11), 806-18. DOI: 10.1136/oem.2004.017590.
- Hazzab A., Terfous A. and Ghenaim A. (2008) Measurement and modeling of the settling velocity of isometric particles. Powder Technol. 184, 105–113.
- Hela I. (1976) Vertical velocity of upwelling in sea. Commentationes Physico-mathematicae 46 (1), 9–24.
- HELCOM (2008) Manual for Marine Monitoring in the COMBINE Programme of HELCOM. Available at: http://www.helcom.fi/action-areas/monitoring-and-assessment/manuals-and-guidelines/combine-manual.
- Hengstmann E., Fischer E.K. (2019) Nile red staining in microplastic analysis proposal for a reliable and fast identification approach for large microplastics. Environ. Monit. Assess. 191, 612. DOI: 10.1007/s10661-019-7786-4
- Hengstmann E., Tamminga, M., Vom Bruch, C., Fischer, E.K. (2018) Microplastic in beach sediments of the Isle of Rügen (Baltic Sea) implementing a novel glass elutriation column. Marine Pollution Bulletin 126, 263–274. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.11.010.
- Hermsen E., Mintenig S.M., Besseling E., Koelmans A.A. (2018) Quality criteria for the analysis of microplastic in biota samples: a critical review. Environmental Science and Technology 52 (18), 10230–10240.
- Herndl G.J., Reinthaler T. (2013) Microbial control of the dark end of the biological pump. Nature geoscience 6 (9), 718–724.
- Heywood H. (1962) Uniform and non-uniform motion of particles in fluids. In: Proc Symp Interaction Fluids and Parts. Inst. Chem. Eng. London. P. 1–8.
- Hidalgo-Ruz V., Gutow L., Thompson R.C., Thiel M. (2012) Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. Environmental Science and Technology 46, 3060–3075. DOI: 10.1021/es2031505.
- Hinata H., Mori K., Ohno K., Miyao Y., Kataoka T. (2017) An estimation of the average residence times and onshore-offshore diffusivities of beached microplastics based on the population decay of tagged meso-and macrolitter. Marine Pollution Bulletin 122: 17–25.
- Hintersteiner I., Himmelsbach M., Buchberger W.W. (2015) Characterization and quantitation of polyolefin microplastics in personal-care products using high-temperature gel-permeation chromatography. Anal. Bioanal. Chem. 407, 1253–1259.

- Hirai H., Takada H., Ogata Y., Yamashita R., Mizukawa K., Saha M., Kwan C., Moore C., Gray H., Laursen D., Zettler E.R., Farrington J.W., Reddy C.M., Peacock E.E., Ward M.W. (2011) Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches. Marine Pollution Bulletin 62, 1683–1692.
- Hodgson D.J., Bréchon A.L., Thompson R.C. (2018) Ingestion and fragmentation of plastic carrier bags by the amphipod Orchestia gammarellus: Effects of plastic type and fouling load. Marine Pollution Bulletin 127, 154–159.
- Hohmann A., Hielscher W. (1998) Lexikon der Zahntechnik. Verlag Neuer Merkur. 776 p. ISBN 978-3-929360-28-8.
- Holmström A. (1975) Plastic films on the bottom of the Skagerrak. Nature 255, 622–623. DOI: 10.1038/255622a0.
- Hopewell J., Dvorak R., Kosior E. (2009) Plastics recycling: challenges and opportunities. Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B. Biological sciences 364(1526), 2115–2126. DOI: 10.1098/rstb.2008.0311.
- Howell E.A., Bograd S.J., Morishige C., Seki M.P., Polovina J.J. (2012) On North Pacific circulation and associated marine debris concentration. Marine Pollution Bulletin 65, 16–22. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.04.034.
- Huettel M., Rusch A. (2000) Transport and degradation of phytoplankton in permeable sediment. Limnology and Oceanography 45, 534–549.
- Hunter K.A., Liss P.S. (1981) Organic sea surface films. P. 259–298. In E. K. Duursma and R. Dawson (Eds.). Marine organic chemistry. Elsevier.
- Hussain S.M., Hess K.L., Gearhart J.M., Geiss K.T., Schlager J.J. (2005) In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells. Toxicol In Vitro 19 (7), 975–83. DOI: 10.1016/j. tiv.2005.06.034.
- Hwang P.A. (1985) Fall velocity of particles in oscillating flow. J. Hydraul. Eng. 111, 485–502.
- Imhof H. K., J. Schmid R. Niessner N.P. Ivleva, Laforsch C. (2012) A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments. Limnology and Oceanography: Methods 10, 524–537. DOI: 10.4319/ lom.2012.10.524.
- International Organization for Standardization (ISO) (1987) Plastics Determination of the effects of exposure to damp heat, water spray and salt mist (ISO/DIN Standard No. 4611). Retrieved from: https://www.iso.org/standard/10547.html.
- International Organization for Standardization (ISO) (1999) Plastics Determination of the effects of exposure to damp heat, water spray and salt mist (ISO/DIN Standard No. 4611). Retrieved from: http://211.67.52.20:8088/xitong/BZ%5C9064971.pdf.
- International Organization for Standardization (ISO) (2013) Plastics Methods for determining the density of non-cellular plastics – Part 1: Immersion method, liquid pyknometer method and titration method; ANSI New York, NY. (b) ASTM D792-13. Standard

test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement (ISO 1183-1:2012); ASTM International, West Conshohocken, PA.

- Ioakeimidis C., Fotopoulou K.N., Karapanagioti H.K., Geraga M., Zeri C., Papathanassiou E., Papatheodorou G. (2016) Scientific Reports 6, 23501.
- Isachenko I. (2020) Catching the variety: Obtaining the distribution of terminal velocities of microplastics particles in a stagnant fluid by a stochastic simulation. Marine Pollution Bulletin 159, 111464.
- Isachenko I., Khatmulina L., Chubarenko I. (2016) Setting velocity of marine microplastic particles: laboratory tests. EGU General Assembly 17–22 April 2016, Vienna, Austria; 6553.
- Ishaq M.U. (2019) On optical properties of transparent micro- and nanoplastics. Thesis. 36 p. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653518317673?via%3Dihub.
- Ismail A., Adilah N.M.B., Nurulhudha M.J. (2009) Plastic pellets along Kuala Selangor-Sepang coastline. Malays. Appl. Biol. 38, 85–88.
- Isobe A. (2014) Selective transport of microplastics and mesoplastics by drifting in coastal waters / A. Isobe, K. Kubo, Y. Tamura, E. Nakashima, N. Fujii. Marine Pollution Bulletin 89 (1–2), 324–330.
- Isobe A., Hinata H., Kako S., Yoshioka S. (2011) Formulation of Leeway-Drift Velocities for Sea-Surface Drifting-Objects Based on a Wind-Wave Flume Experiment. In: K. Omori, X. Guo, N. Yoshie, N. Fujii, I. C. Handoh, A. Isobe and S. Tanabe (Eds.). Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry–Marine Environmental Modeling and Analysis. TERRAPUB. P. 239–249.
- Isobe A., Uchiyama-Matsumoto K., Uchida K., Tokai T. (2017) Microplastics in the Southern Ocean. Marine Pollution Bulletin 114 (1), 623–626. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.09.037.
- Ivanov V.V., Shapiro G.I., Huthnance J.M., Aleynik D.L., Golovin P.N. (2004) Cascades of dense water around the world ocean. Prog. Oceanography 60, 47–98.
- Ivar do Sul J.A., Costa M.F. (2014) The present and future of microplastic pollution in the marine environment. Environmental Pollution 185, 352–364. DOI: 10.1016/j.en-vpol.2013.10.036.
- Ivar do Sul J.A., Spengler A., Costa M.F. (2009) Here, there and everywhere. Small plastic fragments and pellets on beaches of Fernando de Noronha (Equatorial Western Atlantic). Marine Pollution Bulletin 58, 1236–1238.
- Ivar do Sul J.A., Costa M.F. (2013) Plastic pollution risks in an estuarine conservation unit. In: Conley, D.C., Masselink, G., Russell, P.E., O'Hare, T.J. (Eds.). Proceedings 12th International Coastal Symposium (Plymouth, England), Journal of Coastal Research, Special Issue No. 65. P. 48–53, ISSN 0749-0208.
- Ivar do Sul J.A., Costa M.F., Barletta M., Cysneiros F.J.A. (2013) Pelagic microplastics around an archipelago of the Equatorial Atlantic. Marine Pollution Bulletin 75, 305–309.

- Iversen M., Ploug H. (2010) Ballast minerals and the sinking carbon flux in the ocean: carbon-specific respiration rates and sinking velocity of marine snow aggregates. Biogeosciences 7, 2613–2624.
- Jackson G.A., Burd A.B. (1998) Aggregation in the marine environment. Environmental Science and Technology 32 (19), 2805–2814. DOI: 10.1021/es980251w.
- Jacobs P., Ivey G.N. (1998) The influence of rotation on shelf convection. Journal of Fluid Mechanics 369, 23–48.
- Jacobson M.A. (1947) An impeded Herring Gull. Auk. 64, 619.
- Jacquin J., Cheng J., Odobel C., Pandin C., Conan P., Pujo-Pay M., Ghiglione J.F. (2019) Microbial ecotoxicology of marine plastic debris: a review on colonization and biodegradation by the "Plastisphere". Frontiers in microbiology 10, 865. DOI: 10.3389/ fmicb.2019.00865.
- Jalón-Rojas I., Wang X.H., Fredj E. (2019) A 3D numerical model to Track Marine Plastic Debris (TrackMPD): Sensitivity of microplastic trajectories and fates to particle dynamical properties and physical processes. Marine Pollution Bulletin 141, 256–272.
- Jambeck J.R., Geyer R., Wilcox C., Siegler T.R., Perryman M., Andrady A., Narayan R., Law K.L. (2015) Plastic waste inputs from land into the ocean. Science 347, 768–771. DOI: 10.1126/science.1260352.
- Janke N.C. (1966) Effect of shape upon the settling vellocity of regular convex geometric particles. Journal of Sedimentary Research 36 (2), 370–376.
- Jansen J.A. (2016) Plastics It is all about molecular structure. Plastics Engineering 09, 28–32.
- Jayaweera K. (1965) The behaviour of freely falling cylinders and cones in a viscous fluid. Journal of Fluid Mechanics 22, 709–720.
- Jayaweera K.O.L.F., Cottis R.E. (1969) Fall velocities of plate⊠like and columnar ice crystals. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society 95 (406), 703–709.
- Jianzhong L., Xing S., Zhenjiang Y. (2003) Effects of the aspect ratio on the sedimentation of a fiber in Newtonian fluids. Journal of Aerosol Science 34 (7), 909–921.
- Jiménez J.A. (2003) A simple formula to estimate settling velocity of natural sediments. Journal of Waterway, Port, Coastal, and Ocean Engineering 129 (2), 70–78.
- Johnson G.C. (2001) Equatorial Pacific Ocean horizontal velocity, divergence, and upwelling. Journal of Physical Oceanography 31 (3), 839–849.
- Jones E., Oliphant E., Peterson P. (2001) SciPy: Open Source Scientific Tools for Python. http://www.scipy.org/ (Online; accessed 2019-10-03).
- Julien Y.P. (1995) Erosion and Sedimentation. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 280 p.
- Jungnickel H., Pund R., Tentschert J., Reichardt P., Laux P., Harbach H., Luch A. (2016) Timeof-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS)-based analysis and imaging of
polyethylene microplastics formation during sea surf simulation. Science of The Total Environment 563–564, 261–266. DOI: 10.1016/j.scitotenv.

- Kaiser D., Estelmann A., Kowalski N., Glockzin M., Waniek J.J. (2019) Sinking velocity of sub-millimeter microplastic. Marine Pollution Bulletin 139, 214–220.
- Kaiser D., Kowalski N., Waniek J.J. (2017) Effects of biofouling on the sinking behavior of microplastics. Environmental Research Letters 12 (12), 124003. DOI: 10.1088/1748-9326/aa8e8b.
- Kalogerakis N., Karkanorachaki K., Kalogerakis G.C., Triantafyllidi E.I., Gotsis A.D., Partsinevelos P., Fava F. (2017) Microplastics Generation: Onset of Fragmentation of Polyethylene Films in Marine Environment Mesocosms. Frontiers in Marine Science DOI: 10.3389/fmars.2017.00084.
- Kanehiro H.; Tokai T.; Matuda K. (1995) Marine litter composition and distribution on the seabed of Tokyo Bay. Fish. Eng. 31, 195–199.
- Kanhai L.D.K., Johansson C., Frias J.P.G.L., Gardfeldt K., Thompson R.C., O'Connor I. (2019) Deep sea sediments of the Arctic Central Basin: a potential sink for microplastics. Deep-Sea Research Part I. 145. 137–142. DOI: 10.1016/j.dsr.2019.03.003.
- Kankanige D., Babel S. (2020) Identification of Micro-plastics (MPs) in Conventional Tap Water Sourced from Thailand. J. Eng. Technol. Science 52 (1), 95–107. DOI: 10.5614/j. eng.technol.sci.2020.52.1.7.
- Käppler A., Windrich F., Löder M.G.J., Malanin M., Fischer D., Labrenz M. et al. (2015) Identification of microplastics by FTIR and Raman microscopy: a novel silicon filter substrate opens the important spectral range below 1300 cm-1 for FTIR transmission measurements. Analytical and Bioanalytical Chemistry 407, 6791–801. DOI: 10.1007/ s00216-015-8850-8.
- Käppler A., Fischer D., Oberbeckmann S., Schernewski G., Labrenz M., Eichhorn K.-J., Voit B. (2016) Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both? Anal Bioanal Chem. 408, 8377–8391. DOI: 10.1007/s00216-016-9956-3.
- Karapanagioti H.K., Klontza I. (2008) Testing phenanthrene distribution properties of virgin plastic pellets and plastic eroded pellets found on Lesvos island beaches (Greece). Marine Environmental Research 65, 283–290.
- Karapanagioti H.K. (2012) Floating plastics, plastic pellets, and organic micropollutants in the Mediterranean Sea. In: Stambler N. (Ed.) Life in the Mediterranean Sea: a look at habitat changes. Nova Science Publishers, New York, 557–593.
- Karlsson T.M., Vethaak A.D., Almroth B.C. et al. (2017) Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: Method development and microplastic accumulation. Marine Pollution Bulletin (1–2), 403–408. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.06.081.
- Kataoka T., Hinata H., Kato S. (2013) Analysis of a beach as a time-invariant linear input/ output system of marine litter. Marine Pollution Bulletin 77(1), 266–273.

- Kataoka T., Hinata H., Kato S. (2015) Backwash process of marine macroplastics from a beach by nearshore currents around a submerged breakwater. Marine Pollution Bulletin 101 (2), 539–548.
- Kataržytė M., Balčiūnas A., Haseler M., Sabaliauskaite V., Lauciūtė L., Stepanova K., Nazzari C., Schernewskia G. (2020) Cigarette butts on Baltic Sea beaches: Monitoring, pollution and mitigation measures. Marine Pollution Bulletin 156, 111248. DOI: 10.1016/j. marpolbul.2020.111248
- Katija K., Choy C.A., Sherlock R.E., Sherman A.D., Robison B.H. (2017) From the surface to the seafloor: How giant larvaceans transport microplastics into the deep sea. Science Advances 3 (8), e1700715. DOI: 10.1126/sciadv.1700715.
- Kawanisi K., Shiozaki R. (2008) Turbulent effects on the settling velocity of suspended sediment. Journal of hydraulic engineering 134 (2), 261–266. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9429(2008)134:2(261).
- Kedzierski M., Le Tilly V., Bourseau P., Bellegou H., César G., Sire O., Bruzaud S. (2016) Microplastics elutriation from sandy sediments: a granulometric approach. Marine Pollution Bulletin 107, 315–323. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.03.041.
- Kedzierski M., Le Tilly V., Bourseau P., Bellegou H., César G., Sire O., Bruzaud S. (2017) Microplastics elutriation system. Part A: numerical modeling. Marine Pollution Bulletin. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.04.060.
- Kenyon K.W., Kridler E. (1969) Laysan Albatrosses swallow indigestible matter. Auk, 86, 339–343.
- Kershaw P.J. (ed.) (2015) Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment. Rep. Stud. GESAMP 90. 96 p.
- Keycap Construction: ABS (2014) http://deskthority.net/wiki/Keycap_construction
- Khatmullina L., Chubarenko I. (2019). Transport of marine microplastic particles: why is it so difficult to predict? Anthropocene Coasts 2 (1), 293–305.
- Khatmullina L., Isachenko I. (2017) Settling velocity of microplastic particles of regular shapes. Marine Pollution Bulletin 114, 871–880. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.11.024
- Kiørboe T. (2001) Formation and fate of marine snow: small-scale processes with large-scale implications. Scientia marina 65 (S2), 57–71.
- Kjellsson J., Döös K. (2012) Surface drifters and model trajectories in the Baltic Sea. Boreal Environmental Research 17, 447–459.
- Knaufinsulation (2011) Expanded Polystyrene (EPS): Safety Data Sheet. Product Information Sheet KI_DP_306. UK. 8 p.
- Knutsen T., Hosia A., Falkenhaug T., Skern-Mauritzen R., Wiebe P.H., Larsen R.B., Aglen A., Berg E. (2018) Frontiers in Marine Science 5, 158. DOI: 10.3389/fmars.2018.00158.
- Koelmans A.A., Besseling E., Foekema E.M. (2014) Leaching of plastic additives to marine organisms. Environmental Pollution 187, 49–54. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.12.013.

- Koelmans A.A., Kooi M., Law K.L., Van Sebille E. (2017) All is not lost: deriving a topdown mass budget of plastic at sea. Environmental Research Letters 12 (11), 114028. DOI: 10.1088/1748-9326/aa9500.
- Koelmans A.A., Bakir A., Burton G.A., Janssen C.R. (2016) Microplastic as a Vector for Chemicals in the Aquatic Environment: Critical Review and Model-Supported Reinterpretation of Empirical Studies Environmental Science and Technology 50, 3315– 3326.
- Kolb K.E., Kolb D.K. (1991) Method for separating or identifying plastics. J. Chem. Educ. 68, 348–349.
- Komar P.D. (1978) Grain shape effects on settling rates. The Journal of Geology 86 (2), 193–209.
- Komar P.D. (1980) Settling velocities of circular cylinders at low Reynolds numbers. The Journal of Geology 88 (3), 327–336. DOI: 10.1086/628510.
- Komar P.D., Allan J.C. (2010) "Design with Nature" strategies for shore protection. The construction of a cobble berm and artificial dune in an Oregon State Park, in Shipman, H., Dethier, M.N., Gelfenbaum, G., Fresh, K.L., and Dinicola, R.S., eds., 2010, Puget Sound Shorelines and the Impacts of Armoring–Proceedings of a State of the Science Workshop, May 2009: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5254, 117–126.
- Komar P.D., Morse A.P., Small L.F., Fowler S.W. (1981) An analysis of sinking rates of natural copepod and euphausiid fecal pellets. Limnol. Oceanogr. 26. 172–180. DOI: 10.4319/lo.1981.26.1.0172, 1981.
- Kooi M., Reisser J., Slat B., Ferrari F., Schmid M.S., Cunsolo S., Schoeneich-Argent R.I. (2016) The effect of particle properties on the depth profile of buoyant plastics in the ocean. Scientific Reports 6: 33, 882.
- Kooi M., Koelmans A.A. (2019) Simplifying microplastic via continuous probability distributions for size, shape, and density. Environmental Science and Technology Letters 6 (9), 551–557.
- Kooi M., Nes E.H.V., Scheffer M., Koelmans A.A. (2017) Ups and downs in the ocean: effects of biofouling on vertical transport of microplastics. Environmental Science and Technology 51 (14), 7963–7971. DOI: 10.1021/acs.est.6b04702.
- Korshenko E., Zhurbas V., Osadchiev A., Belyakova P. (2020) Fate of river-borne floating litter during the flooding event in the northeastern part of the Black Sea in October 2018. Marine Pollution Bulletin 160, 111678. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111678.
- Kovač Viršek M., Palatinus A., Koren Š., Peterlin M., Horvat P., Kržan A., 2016. Protocol for Microplastics Sampling on the Sea Surface and Sample Analysis. J. Vis. Exp. (118), e55161, DOI: 10.3791/55161.
- Kowalewski M. (2005) Coastal up- and downwelling in the southern Baltic. Oceanologia 47 (4), 453–475.

- Kowalski N., Reichardt A.M., Waniek J.J. (2016) Sinking rates of microplastics and potential implications of their alteration by physical, biological, and chemical factors. Marine Pollution Bulletin 109, 310–319. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.05.064.
- Kranenburg W.M., Hsu T.J., Ribberink J.S. (2014) Two-phase modeling of sheet-flow beneath waves and its dependence on grain size and streaming. Adv. Water Resour. 72, 57–70.
- Kroon F., Motti C., Talbot S., Sobral P., Puotinen M. (2018) A workflow for improving estimates of microplastic contamination in marine waters: A case study from North-Western Australia. Environmental Pollution 238, 26–38. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.03.010.
- Krumbein W.C. (1940) Flood gravel of San Gabriel Canyon, California. Geol. Soc. Am. Bull. 51, 639–676.
- Krumbein W.C. (1941) Measurement and geological significance of shape and roundness of sedimentary particles. J. Sediment. Petrol. 11, 64–72. DOI: 10.1306/D42690F3-2B26-11D7-8648000102C1865D.
- Kühn S., Van Oyen A., Booth A.M., Meijboom A., Van Franeker J.A. (2018) Marine microplastic: Preparation of relevant test materials for laboratory assessment of ecosystem impacts. Chemosphere 213, 103–113. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.032.
- Kukulka T., Proskurowski G., Morét-Ferguson S., Meyer D.W., Law K.L. (2012) The effect of wind mixing on the vertical distribution of buoyant plastic debris. Geophys. Res. Lett. 39, L07601. DOI: 10.1029/2012GL051116.
- Kumar R.G., Strom K.B., Keyvani A. (2010) Floc properties and settling velocity of San Jacinto estuary mud under variable shear and salinity conditions Continental Shelf Research 30, 2067–2081.
- Kuriyama Y., Konishi K., Kanehiro H., Otake C., Kanimura T., Mato Y., Takada H., Kojima A. (2002) Plastic pellets in the marine environment of Tokyo Bay and Saganli Bay. Nippon Suisan Gakkaishi 68, 164–171.
- Kusui T., Noda M. (2003) International survey on the distribution of stranded and buried litter on beaches along the Sea of Japan. Marine Pollution Bulletin 47, 175–179.
- Kvale K.F., Friederike Prowe A.E., Oschlies A. (2020) A critical examination of the role of marine snow and zooplankton fecal pellets in removing ocean surface microplastic. Frontiers in Marine Science 6, 808. DOI: 10.3389/fmars.2019.00808.
- Kyrikou I., Briassoulis D. (2007) Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review. J Polym Environ 15, 125–150. DOI: 10.1007/s10924-007-0053-8.
- Lagarde F., Olivier O., Zanella M., Daniel P., Hiard S., Caruso A. (2016) Microplastic interactions with freshwater microalgae: hetero-aggregation and changes in plastic density appear strongly dependent on polymer type. Environmental Pollution 331-9. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.05.006.
- Laglbauer B.J.L., Franco-Santos R.M., Andreu-Cazenave M., Brunelli L., Papadatou M., Palatinus A., Grego M., Deprez T. (2014) Macrodebris and microplastics from beaches in Slovenia. Marine Pollution Bulletin 89, 356–366. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.09.036.

- Laist D.W. (1987) Overview of the biological effects of lost and discarded plastic debris in the marine environment. Marine Pollution Bulletin 18 (6), Supplement B. P. 319–326.
- Lambert S., Sinclair C., Boxall A. (2014) Occurrence, Degradation, and Effect of Polymer-Based Materials in the Environment. In: Whitacre D. (Ed.) Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 227. Springer, Cham.
- Lambert S., Wagner M. (2016) Formation of microscopic particles during the degradation of different polymers. Chemosphere 161, 510e517. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.042.
- Lancaster J. K. (1969) Abrasive wear of polymers. Wear 14, 223–239. DOI: 10.1016/0043-1648(69)90047-7.
- Lange M., Van Sebille E. (2017) Parcels v0.9: prototyping a Lagrangian ocean analysis framework for the petascale age, Geosci. Model Dev. 10, 4175–4186, DOI: 10.5194/gmd-10-4175-2017.Langmuir, I., 1938. Surface motion of water induced by wind. Science 87, 119–123.
- Lassen C., Hansen F.S., Magnusson K., Norén F., Hartmann B.N.I., Jensen R.P. et al. (2015) Microplastics–occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark. Environmental project No. 1793. Copenhagen: Environment Protection Agency, Ministry of Environment and Food of Denmark.
- Lattin G.L., Moore C.J., Zellers A.F. et al. (2004) A comparison of neustonic plastic and zooplankton at different depths near the southern California shore. Marine Pollution Bulletin 49. P. 291–294.
- Law K.L., Thompson R. (2014) Microplastics in the sea. Science 345, 144–145.
- Law K.L. (2017) Plastics in the Marine Environment. Annual Review of Marine Science 9, 205–229.
- Law K.L., Moret-Ferguson S., Maximenko N.A., Proskurowski G., Peacock E.E., Hafner J., Reddy C.M. (2010) Plastic Accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre. Science 329, 1185–1188. DOI: 10.1126/science.1192321.
- Law K.L., Morét-Ferguson S.E., Goodwin D.S., Zettler E.R., DeForce E., Kukulka T., Proskurowski G. (2014) Distribution of Surface Plastic Debris in the Eastern Pacific Ocean from an 11-Year Data Set. Environmental Science and Technology 48, 4732–4738. DOI: 10.1021/es4053076.
- Le Roux J.P. (2005) Grains in motion: A review. Sedimentary Geology 178, 285-313.
- Lebreton L.C.M., Van der Zwet J., Damsteeg J.-W., Slat B., Andrady A., Reisser J. (2017) River plastic emissions to the world's oceans. Nat. Commun. 8, 15611. DOI: 10.1038/ ncomms15611.
- Lebreton L., Egger M., Slat B. (2019) A global mass budget for positively buoyant macroplastic debris in the ocean. Scientific Reports 9, 12922. DOI: 10.1038/s41598-019-49413-5.

- Lebreton L.C.M., Greer S.D., Borrero J.C. (2012) Numerical modelling of floating debris in the world's oceans. Marine Pollution Bulletin 64, 653–661.
- Lebreton L., Slat B., Ferrari F., Sainte-Rose B., Aitken J., Marthouse R., Hajbane S., Cunsolo S., Schwarz A., Levivier A., Noble K., Debeljak P., Maral H., Schoeneich-Argent R., Brambini R., Reisser J. (2018) Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. Scientific Reports 8, 4666. DOI: 10.1038/s41598-018-22939-w.
- Ledbetter M. (1979) Langmuir circulations and plankton patchiness. Ecol. Model. 7, 289–310.
- Lee J., Hong S., Song Y.K., Hong S.H., Jang Y.C., Jang M., Heo N.W., Han G.M., Lee M.J., Kang D., Shim W.J. (2013) Relationships among the abundances of plastic debris in different size classes on beaches in South Korea. Marine Pollution Bulletin 77 (1–2), 349–354. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.08.013.
- Lee J., Lee J.S., Jang Y.C., Hong S.Y., Shim W.J., Song Y.K., Hong S.H., Jang M., Han G.M., Kang D., Hong S. (2015) Distribution and Size Relationships of Plastic Marine Debris on Beaches in South Korea. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 69 (3), 288–298. DOI: 10.1007/s00244-015-0208-x.
- Leibovich S. (1983) The form and dynamics of Langmuir circulations. Annual review Fluid of Mechanics 15, 391–427.
- Lellouche J.M., Greiner E., Le Galloudec O., Garric G., Regnier C., Drevillon M., Benkiran M., Testut C.E., Bourdalle-Badie R., Gasparin F., Hernandez O., Levier B., Drillet Y., Remy E., Le Traon P.Y. (2018) Recent updates on the Copernicus Marine Service global ocean monitoring and forecasting real-time 1/12° high resolution system. Ocean Sci. Discuss. 1–70. DOI: 10.5194/os-2018-15.
- Lenz R., Enders K., Stedmon C.A., Mackenzie D.M. A., Nielsen T.G. (2015) A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. Marine Pollution Bulletin 100, 82–91. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.09.026.
- Leppäranta M., Myrberg K. (2009) Physical Oceanography of the Baltic Sea. Springer Praxis Books. 378 p. DOI: 10.1007/978-3-540-79703-6.
- Lerman A., Lal D., Dacey M.F. (1974) Stokes' settling and chemical reactivity of suspended particles in natural waters. In: Gibbs R.G. (Ed.). Suspended solids in water. Plenum, New York. P. 17–47.
- Leslie H.A. (2014) Review of Microplastics in Cosmetics. Scientific background on a potential source of plastic particulate marine litter to support decision-making. [Internet]. IVM Institute for Environmental Studies for Dutch Ministry of Infrastructure and the Environment. Available from: http://www.ivm.vu.nl/en/Images/Plastic ingredients in Cosmetics 07-2014 FI.
- Li D., Peng G., Zhu L. (2019) Progress and prospects of marine microplastic research in China. Anthropocene Coasts 2, 330–339. DOI: 10.1139/anc-2018-0014.

- Li J., Liu H., Paul Chen J. (2018) Microplastics in freshwater systems: a review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. Water Research 137, 362–374. DOI: 110.1016/j.watres.2017.12.056.
- Li J., Yang D., Li L., Jabeen K., Shi H. (2015) Microplastics in commercial bivalves from China. Environmental Pollution 207, 190–195. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.09.018.
- Li S., Liu H., Gao R., Abdurahman A., Dai J., Zeng F. (2018) Aggregation kinetics of microplastics in aquatic environment: complex roles of electrolytes, pH, and natural organic matter. Environmental Pollution 237, 126–132. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.02.042.
- Li W.C., Tse H.F., Fok L. (2016) Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. Science of the Total Environment 566–567, 333–349. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.084.
- Li X., Zhang J., Lee J.H.W. (2004) Modelling particle size distribution dynamics in marine waters. Water Research 38, 1305–1317.
- Li Y., Lu Z., Zheng H., Wang J., Chen C. (2020) Microplastics in surface water and sediments of Chongming Island in the Yangtze Estuary, China. Environmental Sciences Europe 32, 15. DOI: 10.1186/s12302-020-0297-7.
- Li Y., Wang X., Fu W., Xia X., Liu C., Min J., Crittenden J.C. (2019) Interactions between nano/micro plastics and suspended sediment in water: Implications on aggregation and settling. Water Research 161, 486–495. DOI: 10.1016/j.watres.2019.06.018.
- Liebezeit G., Dubaish F. (2012) Microplastics in Beaches of the East Frisian Islands Spiekeroog and Kachelotplate. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 89, 213–217. DOI: 10.1007/s00128-012-0642-7.
- Lisitzin A.P. (2004) Sediment fluxes, natural filtration and sedimentary systems of a "Living Ocean". Russian Geology and geophysics. Special Issue. Novosibirsk: SB RAS. 45, 12–43.
- Lithner D., Larsson A., Dave G. (2011) Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. Science of the Total Environment 409, 3309–3324.
- Liu P., Zhan X., Wu X., Li J., Wang H., Gao S. (2020) Effect of weathering on environmental behavior of microplastics: Properties, sorption and potential risks. Chemosphere 242, 125193. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125193.
- Lobelle D., Cunliffe M. (2011) Early microbial biofilm formation on marine plastic debris. Marine Pollution Bulletin 62 (1), 197–200.
- Löder M.G.J., Gerdts G. (2015) Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics. A Critical Appraisal, in: M. Bergmann, L. Gutow, Klages M. (Eds.). Marine anthropogenic litter. Berlin, Springer. P. 201–227. DOI: 10.1007/978-3-319-16510-3_8.
- Löder M.G.J., Kuczera M., Mintenig S., Lorenz C., Gerdts G. (2015) FPA-based micro-FTIR imaging for the analysis of microplastics in environmental samples. Environmental Chemistry 12(5), 563-581. DOI: 10.1071/EN14205.

- Loizidou X.I., Loizides M.I., Orthodoxou D.L. (2018) Persistent marine litter: small plastics and cigarette butts remain on beaches after organized beach cleanups. Environ. Monit. Assess. 190. DOI: 10.1007/s10661-018-6798-9.
- Long M., Moriceau B., Gallinari M., Lambert C., Huvet A., Raffray J., Soudant P. (2015) Interactions between microplastics and phytoplankton aggregates: Impact on their respective fates. Mar. Chem. 175, 39–46. DOI: 10.1016/j.marchem.2015.04.003.
- Long M., Paul-Pont I., Hegaret H., Moriceau B., Lambert C., Huvet A., Soudant P. (2017) Interactions between polystyrene microplastics and marine phytoplankton lead to species-specific heteroaggregation. Environmental Pollution 228, 454–463.
- Long Marc, Brivaëla Moriceau, Morgane Gallinari, Christophe Lambert, Arnaud Huvet, Jean Raffray, Philippe Soudant (2015) Interactions between Microplastics and Phytoplankton Aggregates: Impact on Their Respective Fates. Marine Chemistry 175, 39–46. DOI: 10.1016/j.marchem.2015.04.003.
- Lorenz C. (2014) Detection of Microplastics in Marine Sediments of the German Coast via FT-IR Spectroscopy. Master thesis. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Rostock.
- Lorenz C., Roscher L., Meyer M.S., Hildebrandt L., Prume J., Löder M.G., Primpke S., Gerdts G. (2019) Spatial distribution of microplastics in sediments and surface waters of the southern North Sea. Environmental Pollution 252. Pt. B. 1719–1729 DOI: 10.1016/j.envpol.2019.06.093.
- Lots F.A.E, Behrens P., Vijver M.G., Horton A.A., Bosker T. (2017) A large-scale investigation of microplastic contamination: Abundance and characteristics of microplastics in European beach sediment. Marine Pollution Bulletin 123 (1–2), 219–226. DOI: 10.1016/j. marpolbul.2017.08.057.
- Lott C., Eich A., Makarow D., Unger B., Van Eekert M., Schuman E., Reinach M.S., Lasut M.T., Weber M. (2021) Half-life of biodegradable plastics in the marine environment depends on material, habitat and climate zone. DOI: 10.1101/2021.01.31.429013.
- Lund-Hansen L.C., Skyum P. (1992) Changes in hydrography and suspended particulate matter during a barotropic forced inflow. Oceanol. Acta. 15, 339–346.
- LUNG (Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie, Mecklenburg-Vorpommern), 2015l. Flaschen, Tüten, Luftballons – Müll in der Ostsee. Schriftenreihe des LUNG M-V 2015 Heft 3.
- LUNG (Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie, Mecklenburg-Vorpommern), 2015l. Beach Litter Monitoring Dataset MV 2011–2015. Data Delivery With Date of 31.05.2016.
- Lusher A.L., Tirelli V., O'Connor I., Officer R. (2015) Microplastics in Arctic polar waters: the first reported values of particles in surface and sub-surface samples. Scientific Reports 5: 14947. DOI: 10.1038/srep14947.

- Lusher A.L., Burke A., O'Connor I., Officer R. (2014) Microplastic pollution in the Northeast Atlantic Ocean: Validated and opportunistic sampling. Marine Pollution Bulletin 88 (1–2), 25–33. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.08.023.
- Lusher A.L., Welden N.A., Sobral P., Cole M. (2017) Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates. Analytical Methods 9, 1346–1360. DOI: 10.1039/c6ay02415g.
- Lusher A. (2015) Microplastics in the marine environment: distribution, interactions and effects. In: Marine anthropogenic litter. Springer International Publishing. P. 245–307.
- Lusher A.L., McHugh M., Thompson R.C. (2013) Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel. Marine Pollution Bulletin 67, 94–99.
- Macali A., Semenov A., Venuti V., Crupi V., D'Amico F., Rossi B., Corsi I., Bergami E. (2018) Scientific Reports 8, 6105.
- MacIntyre S., Alldredge A.L., Gotschalk C.C. (1995) Accumulation of marine snow at density discontinuities in the water column. Limnology and Oceanography 40 (3), 449–468.
- MacLeod N. (2002) Geometric Morphometrics and Geological Form-Classification Systems. Earth-Sci. Rev. 59, 27–47. DOI: 10.1016/S0012-8252(02)00068-5.
- Madin L.P., Purcell J.E., Miller C.B. (1997) Abundance and grazing effects of Cyclosalpa bakeri in the subarctic Pacific. Marine Ecology Progress Series 157, 175–183.
- Maes T., Jessop R., Wellner N., Haupt K., Mayes A.G. (2017) A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. Scientific Reports 7 (44501). DOI: 10.1038/srep44501.
- Maggi F. (2013) The settling velocity of mineral, biomineral, and biological particles and aggregates in water. Journal of Geophysical Research. Oceans 118, 2118–2132. DOI: 10.1002/jgrc.20086.
- Maggi F., Tang F.H. (2015) Analysis of the effect of organic matter content on the architecture and sinking of sediment aggregates. Marine Geology 363, 102–111.
- Magnusson K. (2014a) Microlitter and other microscopic anthropogenic particles in the sea around Rauma and Turku. Finland. (IVL Reports No. U4645). Swedish Environmental Research Institute.
- Magnusson K. (2014b) Mikroskräp i avloppsvatten från tre norska avloppsreningsverk [Microscopic litter in the effluent of three Norwegian sewage treatment plants]. IVL Swedish Research Institute for the Norwegian Environmental Agency NR C 71 December 2014. (in Swedish).
- Magnusson K., Eliasson K., Fråne A., Haikonen K., Hultén J., Olshammar M., Stadmark J., Voisin A. (2016) Swedish Sources and Pathways for Microplastics to the Marine Environmental Number C 183. March 2016. Report. https://www.ivl.se/webdav/files/Rapporter/C183.pdf.

- Magnusson K., Norén F. (2011) Microscopic Litter in the Sea Development of a Monitoring Method (in Swedish: Mikroskopiskt skräp I havet – metodutveckling för miljöövervakning. N-research 2011). 22 p.
- Magnusson K., Norén F. (2014) Screening of microplastic particles in and down-stream of a sewage treatment plant; Report C. 55. IVL Swedish Environmental Research Institute. P. 19.
- Mai L., Bao L., Shi L. et al. (2018) A review of methods for measuring microplastics in aquatic environments. Environmental Science Pollution Research 25, 11319–11332. DOI: 10.1007/s11356-018-1692-0.
- Majewsky M., Bitter H., Eiche E., Horn H. (2016) Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC). Science of the Total Environment 568, 507–511. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.06.017.
- Many G., Durrieu de Madron X., Verney R., Bourrin F., Renosh P.R., Jourdin F., Gangloff A. (2019) Geometry, fractal dimension and settling velocity of flocs during flooding conditions in the Rhône ROFI. Estuarine. Coastal and Shelf Science 219, 1–13 DOI: 10.1016/j. ecss.2019.01.017.
- Marañón E., Steele J., Thorpe A., Turekian K. (2009) Phytoplankton size structure. Elements of physical oceanography: A derivative of the encyclopedia of ocean sciences 85. DOI: 10.1016/B978-0-12-409548-9.11405-8.
- Marine Conservation Society (2016) Great British Beach Clean. 2015 Report. Assessed: September 2016. https://www.mcsuk.org/downloads/gbbc/2016/487-2016% 20Beachwatch%20GBBC%20Summary%2016pp%20A5%20WEB%20Spreads.pdf.
- MARLIN (2014) Final Report of Baltic Marine Litter Project Marlin. Litter Monitoring and Raising Awareness. 2011–2013. Assessed: September 2016. http://www.hsr.se/ sites/de-fault/files/marlin-baltic-marine-litter-report.pdf.
- Martí E., Martin C., Galli M., Echevarría F., Duarte C.M., A. Cózar (2020) The Colors of the Ocean Plastics. Environmental Science and Technology 54 (11), 6594–6601. DOI: 10.1021/acs.est.9b06400.
- Martin J., Lusher A., Thompson R.C. et al. (2017) The Deposition and Accumulation of Microplastics in Marine Sediments and Bottom Water from the Irish Continental Shelf Science Repots 7, 10772. DOI: 10.1038/s41598-017-11079-2.
- Martinez E., Maamaatuaiahutapu K., Taillandier V. (2009) Floating marine debris surface drift: Convergence and accumulation toward the South Pacific subtropical gyre. Marine Pollution Bulletin 58, 1347–1355. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2009.04.022.
- Martino L., Luengo D., Míguez J. (2018) Independent random sampling methods. Springer. ISBN 978-3-319-72634-2.
- Martins J., Sobral P. (2011) Plastic marine debris on the Portuguese coastline: A matter of size? Marine Pollution Bulletin 62, 2649–2653. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.09.028.

- Martyanov S.D., Ryabchenko V.A., Ershova A.A., Eremina T.R., Martin G. (2019) On the assessment of microplastic distribution in the eastern part of the Gulf of Finland. Fundamentalnaya i Prikladnaya Gidrofizika 12 (4), 32–41. DOI: 10.7868/S207366731904004X.
- Masselink G., Kroon A. (2009) Morphology and Morphodynamics of Sandy Beaches. In: F.I. Isla, O. Iribarne (Eds.) Coastal Zones and Estuaries. UNESCO Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). P. 221–243.
- Masura J., Baker J., Foster G., Courtney A. (2015) Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48. 39 p.
- Mathalon A., Hill P. (2014) Microplastic fibers in the intertidal ecosystem surrounding Halifax Harbor, Nova Scotia. Marine Pollution Bulletin 81 (1), 69–79. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.02.018.
- Mato Y., Isobe T., Takada H., Kanehiro H., Ohtake C., Kaminuma T. (2001) Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. Environmental Science and Technology 35, 318–324.
- Matsuguma Y., Takada H., Kumata H., Kanke H., Sakurai S., Suzuki T., Itoh M., Okazaki Y., Boonyatumanond R., Zakaria M.P., Weerts S., Newman B. (2017) Microplastics in Sediment Cores from Asia and Africa as Indicators of Temporal Trends in Plastic Pollution. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 73 (2): 230–239. DOI: 10.1007/s00244-017-0414-9.
- Mattsson K., Jocic S., Doverbratt I., Hansson L.A. (2018) Nanoplastics in the aquatic environment. Microplastic contamination in aquatic environments 379–399. DOI: 10.1016/ B978-0-12-813747-5.00013-8.
- Maximenko N., Corradi P., Law K.L., et al. (2019) Toward the Integrated Marine Debris Observing System. Frontiers in Marine Science 6, 447. DOI: 10.3389/fmars.2019.00447.
- Maximenko N.A., Hafner J., Niiler P. (2012) Pathways of marine debris from trajectories of Lagrangian drifters. Marine Pollution Bulletin 65 (1–3), 51–62, doi:10.1016/j.marpol-bul.2011.04.016.
- May C.A. (1987) Epoxy Resins: Chemistry and Technology. New York: Marcel Dekker Inc. P. 794. ISBN 0-8247-7690-9.
- McCormick A.R., Hoellein T.J., London M.G., Hittie J., Scott J.W., Kelly J.J. (2016) Microplastic in surface waters of urban rivers: Concentration, sources, and associated bacterial assemblages. Ecosphere 7 (11), e01556. DOI: 10.1002/ecs2.1556.
- McDermid K.J., McMullen T.L. (2004) Quantitative analysis of small-plastic debris on beaches in the Hawaiian Archipelago. Marine Pollution Bulletin 48, 790–794.
- McDonnell A.M., Buesseler K.O. (2010) Variability in the average sinking velocity of marine particles. Limnol. Oceanogr. 55, 2085–2096.
- McLaren P., Bowles D. (1985) The effects of sediment transport on grain-size distributions. Journal of Sedimentary Petrology 55 (4), 457–470.

- McLaren P., Hill S.H., Bowles D. (2007) Deriving transport pathways in a sediment trend analysis (STA). Sedimentary Geology 202, 489–498.
- McWilliams M., Liboiron M., Wiersma Y. (2017) Rocky shoreline protocols miss microplastics in marine debris surveys (Fogo Island, Newfoundland and Labrador). Marine Pollution Bulletin 129 (2), 480-486. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.10.018.
- Mecozzi M., Pietroletti M., Monakhova Y.B. (2016) FTIR spectroscopy supported by statistical techniques for the structural characterisation of plastic debris in the marine environment: application to monitoring studies. Marine Pollution Bulletin 106, 155–161. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.03.012.
- Medvedev I.P., Rabinovich A.B., Kulikov E.A. (2016) Tides in Three Enclosed Basins: The Baltic, Black and Caspian Seas, Front. Mar. Sci. 3. Article 46. DOI: 10.3389/fmars.2016.00046.
- Meeker J. D., Sathyanarayana S., Swan S.H. (2009) Phthalates and other additives in plastics: Human exposure and associated health outcomes. Philosophical Transactions of the Royal Society B, 364, 2097–2113.
- Mehmood N., Mao T., Bhupati G. (2012) Fracture Mechanical Trouser Tear Testing in Thin Polymer Films (Experiments Along with Numerical simulations). Master's Degree Thesis. School of Engineering, Department of Mechanical Engineering. Blekinge Institute of Technology, Sweden. 92 p.
- Meier H.E.M. (2007) Modelling the pathways and ages of inflowing salt- and freshwater in the Baltic Sea. Estuar. Coastal and Shelf Science 74 (4), 610–627.
- MEPEX (2014) Sources of microplastic pollution to the marine environment, Report for Norwegian Environment Agency, April 2014.
- Micevska T., Warne M.S.J., Pablo F., Patra R. (2006) Variation in, and causes of, toxicity of cigarette butts to a cladoceran and microtox. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 50 (2), 205–212. DOI: 10.1007/s00244-004-0132-y.
- Michels J., Stippkugel A., Lenz M., Wirtz K., Engel A. (2018) Rapid aggregation of biofilm-covered microplastics with marine biogenic particles. Proceedings of the Royal Society B, 285 (1885), 20181203.
- Miedema S.A. (2010) Constructing the Shields curve, a new theoretical approach and its applications. WODCON XIX. Beijing, China.
- Miller M., Kroon F., Motti C. (2017) Recovering microplastics from marine samples: A review of current practices. Marine Pollution Bulletin 123 (1), 6–18. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.08.058.
- Miller R.Z., Watts A.J.R., Winslow B.O., Galloway T.S., Barrows A.P.W. (2017) Mountains to the sea: River study of plastic and non-plastic microfiber pollution in the northeast USA. Marine Pollution Bulletin 124 (1), 245-251. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.07.028.
- Mincer T.J., Zettler E.R., Amaral-Zettler L.A. (2016) Biofilms on Plastic Debris and Their Influence on Marine Nutrient Cycling, Productivity, and Hazardous Chemical Mobility. In: Takada H., Karapanagioti H. (Eds.) Hazardous Chemicals Associated with Plastics in

the Marine Environment. The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 78. Springer, Cham. DOI: 10.1007/698_2016_12.

- Mintenig S.M., Int-Veen I., Löder M.G.J., Primpke S., Gerdts G. (2017) Identification of microplastic in effluents of wastewater treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. Water Research 108, 365–372. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.015.
- Mintenig S. (2014) Microplastic in Plankton of the North- and Baltic Sea. (Master thesis). Universität Oldenburg, ICBM.
- Monin A.S., Yaglom A.M. (1971) Statistical fluid dynamics. Vol. I and II MIT Press, Cambridge.
- Monismith S.G., Imberger J., Morison M.L. (1990) Convective motions in the sidearm of a small reservoir. Limnology and Oceanography 35, 1676–1702.
- Monroy P., Hernández-García E., Rossi V., López C. (2016) Modeling the dynamical sinking of biogenic particles in oceanic flow. Nonlin. Processes Geophys. Discuss., arXiv preprint arXiv:1612.04592.
- Moore C.J., Lattin G.L., Zellers A.F. (2005) Density of plastic particles found in zooplankton trawls from coastal waters of California to the North Pacific Central Gyre. In: The Plastic Debris Rivers to Sea Conference, Redondo Beach, California, USA.
- Moore C.J., Moore S.L., Leecaster M.K., Weisberg S.B. (2001) A comparison of plastic and plankton in the North Pacific central gyre. Marine Pollution Bulletin 42, 1297–1300.
- Moore C.J., Moore S.L., Weisberg S.B., Lattin G.L., Zellers A.F. (2002) A comparison of neustonic plastic and zooplankton abundance in southern California's coastal waters. Marine Pollution Bulletin 44, 1035–1038.
- Morawitz W.M.L., Sutton P.J., Worcester P.F., Cornuelle B.D., Lynch J.F., Pawlowicz R. (1996) Three-dimensional observations of a deep convective chimney in the Greenland Sea during winter 1988/89. J. Phys. Oceanography 26, 2316–2343.
- Morét-Ferguson S., Law K.L., Proskurowski G., Murphy E.K., Peacock E.E., Reddy C. M. (2010) The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. Marine Pollution Bulletin 60 (10), 1873–1878. DOI:10.1016/j.marpolbul.2010.07.020.
- Morris A.W., Hamilton E.I. (1974) Polystyrene spherules in the Bristol Channel. Marine Pollution Bulletin 5, 26–27.
- Mountford A.S., Morales Maqueda M.A. (2019) Eulerian Modeling of the Three-Dimensional Distribution of Seven Popular Microplastic Types in the Global Ocean. Journal of Geophysical Research: Oceans 124 (12), 8558-8573. DOI: 10.1029/2019JC015050.
- Mowry J.B., Spyker D.A., Brooks D.E., Mcmillan N., Jay L. (2015) 32nd Annual Report of the American Association of Poison Control Centers -National Poison Data System (NPDS): 32nd Annual 3650. DOI: 10.3109/15563650.2015.1102927.

- MSFD Technical Subgroup on Marine Litter (2013) Guidance on monitoring of marine litter in European seas. European Commission. In Joint Research Center. Luxembourg: Institute for Environment and Sustainability.
- Mu J., Zhang S., Qu L., Jin F., Fang C., Ma X., Zhang W., Wang J. (2019a) Microplastics abundance and characteristics in surface waters from the Northwest Pacific, the Bering Sea, and the Chukchi Sea. Marine Pollution Bulletin 143, 58–65. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.04.023.
- Mu J., Qu L., Jin F., Zhang S., Fang C., Ma X., Zhang W., Huo C., Cong Y., Wang J.(2019b) Abundance and distribution of microplastics in the surface sediments from the northern Bering and Chukchi Seas. Environmental Pollution 245, 122–130. DOI: 10.1016/j. envpol.2018.10.097.
- Mukhanov V.S., Litvinyuk D.A., Sakhon E.G., Bagaev A.V., Veerasingam S., Venkatachalapathy R. (2019) A new method for analyzing microplastic particle size distribution in marine environmental samples. Ecologica Montenegrina 23, 77–86.
- Munari C., Infantini V., Scoponi M., Rastelli E., Corinaldesi C., Mistri M. (2017) Microplastics in the sediments of Terra Nova Bay (Ross Sea, Antarctica). Marine Pollution Bulletin 122 (1–2), 161–165, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.06.039.
- Murray F., Cowie P.R. (2011) Plastic contamination in the decapod crustacean Nephrops norvegicus (Linnaeus, 1758). Marine Pollution Bulletin 62, 1207–1217.
- Muthukumar T., Aravinthan A., Lakshmi K., Venkatesan R., Vedaprakash L., Doble M. (2011) Fouling and stability of polymers and composites in marine environment. International Biodeterioration and Biodegradation 65 (2), 276–284. ISSN 0964-8305, DOI: 10.1016/j. ibiod.2010.11.012.
- Muthukumar A., Veerappapillai S. (2015) Biodegradation of Plastics. A Brief Review. Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res. 31, 204–209. Retrieved from: http://www.globalresearchonline. net/pharmajournal/vol31iss2.aspx.
- Myrberg K., Andrejev O. (2003) Main upwelling regions in the Baltic Sea a statistical analysis based on three-dimensional modelling. Boreal Env. Res. 8, 97–112.
- Nakajima R., Tsuchiya M., Lindsay D.J., Kitahashi T., Fujikura K., Fukushima T. (2019) A small new device made of glass for separating microplastics from marine and freshwater sediments. PeerJ, 7, e7915. DOI: 10.7717/peerj.7915.
- Näkki P., Setälä O., Lehtiniemi M. (2017) Bioturbation transports secondary microplastics to deeper layers in soft marine sediments of the northern Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin 119 (1), 255–261. DOI: 10.1016/j. rpolbul.2017.03.065.
- Napper I.E., Bakir A., Rowland S.J., Thompson R.C. (2015) Characterisation, quantity and sorptive properties of microplastics extracted from cosmetics. Marine Pollution Bulletin 99 (1–2), 178-185. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.07.029.
- Nauendorf A., Krause S., Bigalke N K., Gorb E.V., Gorb S.N., Haeckel M., Wahl M., Treude T. (2016) Marine Pollution Bulletin 103, 168–178.

- Nel H.A., Froneman P.W. (2015) A quantitative analysis of microplastic pollution along the south-eastern coastline of South Africa. Marine Pollution Bulletin 101: 274–279. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.09.043
- Nerland I.L., Halsband C., Allan I., Thomas K.V. (2014) Microplastics in marine environments: Occurrence, distribution and effects. Norwegian Institute for Water Research, Report number 6754-2014, 71.
- Neves D., Sobral P., Ferreira J.L., Pereira T. (2015) Ingestion of microplastics by commercial fish off the Portuguese coast. Marine Pollution Bulletin 101, 119–126.
- Ng K.L., Obbard J.P. (2006) Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment. Marine Pollution Bulletin 52(7), 761–767. DOI: 10.1016/j.marpol-bul.2005.11.017.
- Nielsen P. (1993) Turbulence effects on the settling of suspended particles. Journal of Sedimentary Research 63 (5), 835–838.
- Nor N.H.M., Obbard J.P. (2014) Microplastics in Singapore's coastal mangrove ecosystems. Marine Pollution Bulletin 79, 278–283. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.11.025.
- Norén F. (2007) Small plastic particles in Coastal Swedish waters. KIMO report. 11 p.
- Norén F., Ekendahl S., Johansson U. (2009) Mikroskopiska antropogena partiklar i Svenska hav. N-research (in Swedish) Available online. http://www.n-research.se/pdf/ Mikroskopiska%20antropogena%20partiklar%20i%20Svenska%20hav.pdf.
- Norén K., Haikonen K., Norén F. (2015) Marint mikroskopiskt skräp längs Skånes kust. NR C. 139. December 2015. RAPPORT. (in Swedish).
- Norén F., Norén K., Magnusson K. (2014) Marint mikroskopiskt skräp. Undersökning längs svenska västkusten 2013 & 2014. (Länsstyrelsen rapporter), (in Swedish).
- Novotny T.E., Lum K., Smith E., Wang V., Barnes R. (2009) Cigarettes butts and the case for an environmental policy on hazardous cigarette waste. Int. J. Environ. Res. Public Health 6, 1691–1705. DOI: 10.3390/ijerph6051691.
- Nuelle M.-T., Dekiff J.H., Remy D., Fries E. (2014) A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments. Environmental Pollution 184, 161–169. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.07.027.
- Obbard R.W., Sadri S., Wong Y.Q., Khitun A.A., Baker I., Thompson R.C. (2014) Global warming releases microplastic legacy frozen in Arctic Sea ice. Earth's Future 2, 315–320. DOI: 10.1002/2014ef000240.
- Oberbeckmann S., Kreikemeyer B., Labrenz M. (2017) Environmental factors support the formation of specific bacterial assemblages on microplastics. Front. Microbiol. 8, 2709. DOI: 10.3389/FMICB.2017.02709.
- Oberbeckmann S., Labrenz M. (2020) Marine Microbial Assemblages on Microplastics: Diversity, Adaptation, and Role in Degradation. Annual review of marine science 12, 209–232. DOI: 10.1146/annurevmarine-010419-010633.

- Oberbeckmann S., Löder M.G.J., Labrenz M. (2015) Marine microplastic-associated biofilms a review. Environmental Chemistry 12, 551–562. DOI: 10.1071/EN15069.
- Oberbeckmann S., Loeder M.G., Gerdts G., Osborn A.M. (2014) Spatial and seasonal variation in diversity and structure of microbial biofilms on marine plastics in Northern European waters. FEMS Microbiol. Ecol. 2, 478–92. DOI: 10.1111/1574-6941.12409.
- Oberbeckmann S., Osborn A.M., Duhaime M.B. (2016) Microbes on a Bottle: Substrate, Season and Geography Influence Community Composition of Microbes Colonizing Marine Plastic Debris. PLoS ONE 11(8), e0159289. DOI: 10.1371/journal.pone.0159289.
- Oceanography Course Team (1989) Open University. Pergamon Press. 238 p.
- Oehlmann J., Schulte-Oehlmann U., Kloas W. et al. (2009) A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci. 364 (1526): 2047–2062. DOI: 10.1098/rstb.2008.0242.
- Oelschlägel K., Pfeiffer J., Potthoff A. (2018) Imitating the weathering of microplastics in the marine environment. In: Cocca, M. et al. (Ed.) Proceedings of the International Conference on Microplastic Pollution in the Mediterranean Sea. Springer Water. P. 171–179. DOI: 10.1007/978-3-319-71279-6_23.
- Ogata Y., Takada H., Mizukawa K., Hirai H., Iwasa S., Endo S., Mato Y., Saha M., Okuda K., Nakashima A., Murakami M., Zurcher N., Booyatumanondo R., Zakaria M.P., Dung L.Q., Gordon M., Miguez C., Suzuki S., Moore C., Karapanagioti H.K., Weerts S., McClurg T., Burres E., Smith W., Van Velkenburg M., Lang J.S., Lang R.C., Laursen D., Danner B., Stewardson N., Thompson R.C. (2009) International Pellet Watch: global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs. Marine Pollution Bulletin 58, 1437–1446.
- Ogonowski M., Motiei A., Ininbergs K., Hell E., Gerdes Z., Udekwu K.I., Bacsik Z., Gorokhova E. (2018) Evidence for selective bacterial community structuring on microplastics. Environmental microbiology 20 (8), 2796–2808.
- Ogunola O.S., Palanisami T. (2016) Microplastics in the Marine Environment: Current Status, Assessment Methodologies, Impacts and Solutions. J Pollut Eff Cont. 4 (2), 1000161. DOI: 10.4172/2375-4397.1000161
- Olalia L.L., Urpiana H.S., Dy D.T. (2009) Initial development of marine assemblages on woody and plastic (polypropylene) substrata. Philippine Journal of Science 46, 33–46.
- Oosterhuis F., Papyrakis E., Boteler B. (2014) Economic instruments and marine litter control. Ocean and Coastal Management 102, 47–54. DOI: 10.1016/j.ocecoaman.2014.08.005
- Ory N.C., Sobral P., Ferreira J.L., Thiel M. (2017) Amberstripe scad Decapterus muroadsi (Carangidae) fish ingest blue microplastics resembling their copepod prey along the coast of Rapa Nui (Easter Island) in the South Pacific subtropical gyre. Science of the Total Environment 586, 430–437.
- OSPAR (2007) 333Pilot Project on Monitoring Marine Beach Litter: Monitoring of Marine Litter in the OSPAR Region. OSPAR Commission, London. 74 p.

- OSPAR (2010) Guideline for Monitoring Marine litter on the Beaches in OSPAR Maritime area. Source: https://www.ospar.org/ospar-data/10-02e_beachlitter%20guideline_en-glish%20only.pdf.
- Pagter E., Frias J., Nash R. (2018) Microplastics in Galway Bay: a comparison of sampling and separation methods. Marine Pollution Bulletin 135, 932–940. DOI: 10.1016/j.mar-polbul.2018.08.013.
- Paluselli A., Fauvelle V., Galgani F., Sempéré R. (2018b) Phthalate Release from Plastic Fragments and Degradation in Seawater. Environmental Science and Technology 53 (1), 166–175.
- Paluselli A., Fauvelle V., Schmidt N., Galgani F., Net S., Sempéré R. (2018a) Distribution of phthalates in Marseille Bay (NW Mediterranean Sea). Science of the Total Environment 621, 578–587.
- Pando S., Juliano M.F., García R., Mendes J., Thomsen L. (2013) Application of a lagrangian transport model to organo-mineral aggregates within the Nazaré canyon. Biogeosciences 10, 4103–4115. DOI: 10.5194/bg-10-4103-2013.
- Parkinson L., Sedev R., Fornasiero D., Ralston J. (2008) The terminal rise velocity of 10–100 µm diameter bubbles in water. Journal of colloid and interface science 322 (1), 168–172.
- Passow U. (2002) Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments. Progress in Oceanography 55 (3–4), 287–333.
- Passow U., Shipe R.F., Murray A., Pak D.K., Brzezinski M.A., Alldredge A.L. (2001) The origin of transparent exopolymer particles (TEP) and their role in the sedimentation of particulate matter. Continental Shelf Research 21 (4), 327–346.
- Passow U., Ziervogel K., Asper V., Diercks A. (2012) Marine snow formation in the aftermath of the Deepwater Horizon oil spill in the Gulf of Mexico. Environmental Research Letters 7 (3), 035301. DOI: 10.1088/1748-9326/7/3/035301.
- Patel J.K., Read C.B. (1982) Handbook of the normal distribution. Masrcel Dekker, Inc. NY.
- Patwa A., Thiery A., Lombard F., Lilley M.K.S., Bosset C., Bramard J.F., Bottero J.Y., Barthelemy P. (2015) Scientific Reports 11387.
- Pedrotti M.L., Petit S., Elineau A., Bruzaud S., Crebassa J.-C., Dumontet B. et al. (2016) Changes in the Floating Plastic Pollution of the Mediterranean Sea in Relation to the Distance to Land. PLoS ONE 11 (8), e0161581. DOI: 10.1371/journal.pone.0161581.
- Peeken I. et al. (2018) Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic. Nature Communications 9, 1505, DOI: 10.1038/s41467-018-03825-5.
- Peiponen K.-E., Räty J., Ishaq U., Pélisset S., Ali R. (2019) Outlook on optical identification of micro- and nanoplastics in aquatic environments. Chemosphere 214: 424–429. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.111.
- Pejaković V., Jisa R., Franek F. (2015) Abrasion resistance of selected commercially available polymer materials. Tribologia-Finnish. Journal of Tribology 33 (1), 21–27. Retrieved from https://journal.fi/tribologia/article/view/69241.

- Pempkowiak J., Beldowski J., Pazdro K., Staniszewski A., Leipe T., Emeis K.-C. (2002) The contribution of the fine sediment fraction to the fluffy layer suspended matter. Oceanologia 44 (4), 513–527.
- Peng G., Zhu B., Yang D., Su L., Shi H., Li D. (2017) Microplastics in sediments of the Changjiang Estuary, China. Environmental Pollution 225, 283–290. DOI: 10.1016/j.en-vpol.2016.12.064.
- Perkin J.S., Williams C.S., Bonner T.H. (2009) Aspects of chub shiner Notropis potteri life history with comments on native distribution and conservation status. Am. Midl. Nat. 162, 276–288. DOI: 10.1674/0003-0031-162.2.276.
- Pham C.K., Ramirez-Llodra E., Alt C.H., Amaro T., Bergmann M., Canals M., Company J.B., Davies J., Duineveld G., Galgani F., Howell K.L., Huvenne V.A., Isidro E., Jones D.O., Lastras G., Morato T., Gomes-Pereira J.N., Purser A., Stewart H., Tojeira I., Tubau X., Van Rooij D., Tyler P.A. (2014) Marine litter distribution and density in European seas, from the shelves to deep basins. PLoS ONE 9 (4): 1–13. DOI: 10.1371/journal.pone.0095839.
- Phillips M.B., Bonner T.H. (2015) Occurrence and amount of microplastic ingested by fishes in watersheds of the Gulf of Mexico. Marine Pollution Bulletin 100, 264–269. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.08.041.
- Piarulli S., Airoldi L. (2020) Mussels facilitate the sinking of microplastics to bottom sediments and their subsequent uptake by detritus-feeders. Environmental Pollution 266, 115151. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115151.
- Pieper C., Ventura M.A., Cunha R.T., Martins A. (2016) Marine Debris Time and Space Variability in a Remote Island: Faial (Azores, NE Atlantic) Front. Mar. Sci. Conference Abstract: IMMR International Meeting on Marine Research. DOI: 10.3389/conf. FMARS.2016.04.00077.
- Pieper C., Ventura M.A., Martins A., Cunha R.T. (2015) Beach debris in the Azores (NE Atlantic): Faial Island as a first case study. Marine Pollution Bulletin 101 (2): 575–582. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.10.056.
- Pinheiro L.M., Monteiro R.C.P., Ivar do Sul J.A., Costa M.F. (2019) Do beachrocks affect microplastic deposition on the strandline of sandy beaches? Marine Pollution Bulletin 141, 569–572. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.03.010.
- Pinto M., Langer T.M., Hu"ffer T., Hofmann T., Herndl G.J. (2019) The composition of bacterial communities associated with plastic biofilms differs between different polymers and stages of biofilm succession. PLoS ONE 14 (6): e0217165. DOI: 10.1371/journal. pone.0217165.
- Plastic ingestion by birds (2016) https://www.blastic.eu/knowledge-bank/impacts/plastic-ingestion/birds/ (Date of access: 1 April 2017).
- Plastics Europe (2013) Plastics the Facts 2013, an Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. Available at: http://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/103-plastics-facts-2013.

- Plastics Europe (2014) Plastics the Facts 2014, an Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. Available at: http://plasticker.de/Kunststoff_News_23931_ PlasticsEurope_Plastics_the_Facts_2014_erschienen.
- PlasticsEurope (2015) Plastics the Facts. Source: 2014/2015. Available at: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final_plastics_the_facts_2014_2015_260215.pdf (last viewed: 21.01.2016).
- Plastics Europe (2016) Plastics the Facts 2016, An analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. Available at: http://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/3-plastics-facts-2016.
- PlasticsEurope (2018) Plastics the Facts 2018. An analysis of European plastics production, demand and waste data. Available at: https://www.plasticseurope.org/application/ files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf.
- Plastics Europe (2019) Plastics the Facts 2019. An analysis of European plastics production, demand and waste data. Brussels: Plastics Europe. Available at: https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf.
- Pogojeva M., Zhdanov I., Berezina A., Lapenkov A., Kosmach D., Osadchiev A., Hanke G., Semiletov I., Yakushev E. (2021) Distribution of floating marine macro-litter in relation to oceanographic characteristics in the Russian Arctic Seas. Marine Pollution Bulletin 166, 112201. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2021.112201.
- Pohl F., Eggenhuisen J.T., Kane I.A., Clare M.A. (2020) Transport and burial of microplastics in deep-marine sediments by turbidity currents. Environmental Science and Technology 54 (7), 4180–4189.
- Polymer Properties Database. Polyvinyl ethers (PVE) (2015) Available at: https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyvinylether%20type.html.
- Porter A., Lyons B.P., Galloway T.S., Lewis C. (2018) Role of marine snows in microplastic fate and bioavailability. Environmental Science and Technology 52 (12), 7111–7119.
- Pouech C., Lafay F., Wiest L., Baudot R., Léonard D., Cren-Olivé C. (2014) Monitoring the extraction of additives and additive degradation products from polymer packaging into solutions by multi-residue method including solid phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis. Analytical and Bioanalytical Chemistry 406, 1493–1507. DOI: 10.1007/s00216-013-7551-4.
- Poulain M., Mercier M.J., Brach L., Martignac M., Routaboul C., Perez E., Desjean M.C., Ter Halle A. (2019) Small Microplastics As a Main Contributor to Plastic Mass Balance in the North Atlantic Subtropical Gyre. Environmental Science and Technology 53 (3), 1157–1164. DOI: 10.1021/acs.est.8b05458.
- Powers M.C. (1953) A new roundness scale for sedimentary particles. J. Sediment. Petrol. 23, 117–119.
- Pozdnyakov Sh.R., Ivanova E.V., Guzeva A.V., Shalunova E.P., Martinson K.D., Tikhonova D.A. (2020) Studying the Concentration of Microplastic Particles in Water, Bottom Sed-

iments and Subsoils in the Coastal Area of the Neva Bay, the Gulf of Finland. Water Resour. 47, 599–607. DOI: 10.1134/S0097807820040132.

- Prairie J.C., Montgomery Q.W., Proctor K.W., Ghiorso K.S. (2019) Effects of Phytoplankton Growth Phase on Settling Properties of Marine Aggregates. Journal of Marine Science and Engineering 7 (8), 265.
- Prata J.C, da Costa J.P., Duarte A.C., Rocha-Santos T. (2019) Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: a critical review. Trends in Analytical Chemistry 110, 150–159. DOI: 10.1016/j.trac.2018.10.029.
- Primpke S., A. Dias P., Gerdts G. (2019) Automated identification and quantification of microfibres and microplastics. Analytical Methods 11, 2138–2147. DOI: 10.1039/ C9AY00126C.
- Pupienis D., Buynevich I., Ryabchuk D., Jarmalavicius D., Zilinskas G., Fedorovic J., Kovaleva O., Sergeev A., Cichon-Pupienis A. (2017) Spatial patterns in heavy-mineral concentrations along the Curonian Spit coast, southeastern Baltic Sea. Estuarine. Coastal and Shelf Science 195, 41–50. DOI: 10.1016/j.ecss.2016.08.008.
- Qiu Q., Tan Z., Wang J., Peng J., Li M., Zhan Z. (2016) Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment. Estuarine. Coastal and Shelf Science 176, 102–109. DOI: 10.1016/j.ecss.2016.04.012.
- Quinn B., Murphy F., Ewins C. (2017) Validation of density separation for the rapid recovery of microplastics from sediment. Analytical Methods 9, 1491–1498. DOI: 10.1039/c6ay02542k.
- Räämet A., Soomere T. (2010) The wave climate and its seasonal variability in the northeastern Baltic Sea. Estonian Journal of Earth Sciences 59 (1), 100–113. DOI: 10.3176/ earth.2010.1.08.
- Radić T.M., Svetličić V., Pletikapić G., Jurašin D.D., Žutić V. (2018) Role of marine gel in scavenging and stabilizing silica nanoparticles in the marine environment. In 2nd Annual COST Action Meeting CA15126.
- Rahsepar S., Langenhoff A.A., Smit M.P., Van Eenennaam J.S., Murk A.J., Rijnaarts H.H. (2017) Oil biodegradation: Interactions of artificial marine snow, clay particles, oil and Corexit. Marine Pollution Bulletin 125 (1–2), 186–191. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.08.021.
- Rasul N.M.A., Stewart I.C.F. (Eds.) (2015) The Red Sea: the formation, morphology, oceanography and environment of a young ocean basin. Springer, Berlin. DOI: 10.1007/978-3-662-45201-1.
- Reddy M.S., Basha S., Adimurthy S., Ramachandraiah G. (2006) Description of the small plastics fragments in marine sediments along the Alang-Sosiya ship-breaking yard, India. Estuarine. Coastal Shelf Science 68, 656–660.
- Redford D.P., Trulli W.R., Trulli H.K. (1992) Composition of floating debris in harbours of the United States. Chem. Ecol. 7, 75–92.

- Reid P.C., Colebrook J.M., Matthews J.B., Aiken J. (2003) The Continuous Plankton Recorder: concepts and history from Plankton Indicator to undulating recorders. DOI: 10.1016/j. pocean.2003.08.002.
- Reisser J., Shaw J., Hallegraeff G., Proietti M., Barnes D.K., Thums M., Wilcox C., Hardesty B.D., Pattiaratchi C. (2014) Millimeter-sized marine plastics: a new pelagic habitat for microorganisms and invertebrates. PLoS One, 9 (6), e100289.
- Reisser J., Slat B., Noble K., du Plessis K., Epp M., Proietti M., de Sonneville J., Becker T., Pattiaratchi C. (2015) The vertical distribution of buoyant plastics at sea: an observational study in the North Atlantic Gyre. Biogeosciences 12 (4), 1249. DOI: 10.5194/bg-12-1249-2015.
- Remy F., Collard F., Gilbert B., Compère Ph., Eppe G., Lepoint G. (2015) When Microplastic is not Plastic: The Ingestion of Artificial Cellulose Fibers by Macrofauna Living in Seagrass Macrophytodetritus. Environmental Science and Technology 49 (18), 11158– 11166 DOI: 10.1021/acs.est.5b02005.
- Renner G., Schmidt T.C., Schram J. (2018) Analytical methodologies for monitoring micro(nano)plastics: Which are fit for purpose? Current Opinion in Environmental Science and Health 1, 55–61. DOI: 10.1016/j.coesh.2017.11.001.
- Resmeriță A.M., Coroaba A., Darie R. et al. (2017) Erosion as a possible mechanism for the decrease of size of plastic pieces floating in oceans. Marine Pollution Bulletin. 2018 Feb; 127: 387–395. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.12.025.
- Rezania S., Park J., Md Din M.F. et al. (2018) Microplastics pollution in different aquatic environments and biota: A review of recent studies. Marine Pollution Bulletin 133: 191–208. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.05.022.
- Richardson P.L. (1997) Drifting in the wind: leeway error in shipdrift data. Deep-Sea Res. 44, 1877–1903.
- Rilling M.C. (2012) Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil? Environmental Science and Technology 46, 6453–6454. DOI: 10.1021/es302011r.
- Rios L.M., Jones P.R., Moore C., Narayan U.V. (2010) Quantitation of persistent organic pollutants adsorbed on plastic debris from the Northern Pacific Gyre's "eastern garbage patch". Journal of Environmental Monitoring 12 (12), 2226–2236.
- Robertson I. (2015) Detection and identification of microplastic particles in cosmetic formulations using IR microscopy. PerkinElmer, Waltham. 2015. http://www.perkinelmer. de/lab-solutions/resources/docs/APP_Detection-Identification-Microplastic-Particles-Cosmetics-012079_01.pdf.
- Robinson K.L., Dawson M.N., Decker M.B., Mills C.E. (2012) Questioning the Rise of Gelatinous Zooplankton in the World's Oceans. BioScience 62 (2). P.160–169.
- Rocha-Santos T., Duarte A.C. (2015) A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. TrAC Trends in Analytical Chemistry 65, 47–53. DOI: 10.1016/j.trac.2014.10.011.

- Rocha-Santos T., Duarte A.C. (2017) Characterization and analysis of microplastics. Rocha-Santos T.A.P. Duarte A.C. (Eds.), ed. 1. Vol. 75. 286 p. Amsterdam: Elsevier, ISBN: 9780444638984 0444638989.
- Rochman C.M., Hoh E., Kurobe T., Teh S.J. (2013) Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. Nature Scientific Reports 3, 3263.
- Rodrigues S.M., R. Almeida C.M., Ramos S. (2019a) Adaptation of a laboratory protocol to quantity microplastics contamination in estuarine waters. MethodsX 6. 740–749. DOI: 10.1016/j.mex.2019.03.027.
- Rodrigues J., Duarte A., Santos-Echeandía J., Rocha-Santos T. (2019b) Significance of interactions between microplastics and POPs in the marine environment: A critical overview. TrAC Trends in Analytical Chemistry 111, 252–260. DOI: 10.1016/j.trac.2018.11.038.
- Rodriguez J., Edeskär T., Knutsson S. (2013) Particle shape quantities and measurement techniques: a review. Electro. J. Geotech. Eng. 18, 169–198.
- Rodríguez-Seijo A., Pereira R. (2017) Morphological and physical characterization of microplastics. In: Rocha-Santos T.A.P., Duarte A.C. (Eds.), Characterization and Analysis of Microplastics. Comprehensive Analytical Chemistry 75, 49–66. DOI: 10.1016/bs. coac.2016.10.007.
- Rogers K.L., Carreres-Calabuig J.A., Gorokhova E., Posth N.R. (2020) Micro-by-micro interactions: How microorganisms influence the fate of marine microplastics. Limnol. Oceanogr. Lett. 5, 18–36. DOI:10.1002/lol2.10136.
- Rosenkranz P., Chaudhry Q., Stone V., Fernandes T.F. (2009) A comparison of nanoparticle and fine particle uptake by Daphia magna. Environmental Toxicol Chemistry 28, 2142–2149.
- Rozynski G., Bielecka M., Margonski P., Psuty I., Szhymanek L., Chubarenko B., Esiukova E., Domnin D., Domnina A., Pilipchuk V. (2015) The physio-geographical background and ecology of the Vistula Lagoon: In: Lillebo A.I., Stalnacke P., Gooch G.D. (Eds.). Coastal Lagoons in Europe. Chapter 7. London, IWA Publishing Alliance House. P. 57–67.
- Rummel C.D., Jahnke A., Gorokhova E., Kühnel D. Schmitt-Jansen M. (2017) Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment. Environmental Science and Technology Letters 4, 258–267.
- Rusch A., Huettel M., Forster S. (2000) Particulate organic matter in permeable marine sands dynamics in time and depth. Estuarine. Coastal Shelf Science 51, 399–414.
- Ryan P.G. (1988) The characteristics and distribution of plastic particles at the sea-surface off the southwestern Cape Province, South Africa. Marine Environments Research 25, 249–273.
- Ryan P.G. (1988) Effects of ingested plastic on seabird feeding: evidence from chickens. Marine Pollution Bulletin 19, 125–128.
- Ryan P.G. (2015) A Brief History of Marine Litter Research. In: Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.) Marine Anthropogenic Litter. Berlin, Springer. P. 1–28.

- Ryan P.G. (2015) The importance of size and buoyancy for long-distance transport of marine debris. Environmental Research Letter 10, 084019.
- Ryan P.G., Moloney C.L (1990) Plastic and other artefacts on South African beaches: temporal trends in abundance and composition. S. Afr. J. Sci. 86, 450–452.
- Ryan P.G., Moore C.J., Van Franeker J.A., Moloney C.L. (2009) Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences 364 (1526), 1999–2012.
- Ryan P.G., Suaria G., Perold V., Pierucci A., Bornman T.G., Aliani S. (2020) Sampling microfibres at the sea surface: The effects of mesh size, sample volume and water depth. Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987); 258: 113413. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113413.
- Sadat-Helbar S.M., Amiri-Tokaldany E., Darby S., Shafaie A. (2009) Fall velocity of sediment particles. Proceedings of the 4th IASME/WSEAS International Conference on Water Resources. Hydraulics and Hydrology, WHH'09. P. 39–45.
- Sagawa N., Kawaai K., Hinata H. (2018) Abundance and size of microplastics in a coastal sea: Comparison among bottom sediment, beach sediment, and surface water. Marine Pollution Bulletin 133, 532–542. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.05.036.
- Sajiki J., Yonekubo J. (2003) Leaching of bisphenol A (BPA) to seawater from polycarbonate plastic and its degradation by reactive oxygen species. Chemosphere 51 (1), 55–62. DOI: 10.1016/s0045-6535(02)00789-0.
- Salta M., Wharton J.A., Blache Y., Stokes K.R., Briand J.F. (2013) Marine biofilms on artificial surfaces: structure and dynamics. Environmental microbiology 15 (11), 2879–2893. DOI: 10.1111/1462-2920.12186.
- Saputra W. (2016) Problem Encountered When Producing Carbonate Sand Reservoir. Sediment Properties and Processes, preprint. https://www.researchgate.net/publication/303702743_Problem_Encountered_When_Producing_Carbonate_Sand_Reservoir.
- Sartain M. (2018) Microplastics Sampling and Processing Guidebook, Mississippi: Mississippi State University. http://extension.msstate.edu/sites/default/files/publications/ p3243.pdf.
- Schernewski G., Balciunas A., Gräwe D., Gräwe U., Klesse K., Schulz M., Wesnigk S., Fleet D., Haseler M., Möllman N., Werner S. (2018) Beach macro-litter monitoring on southern Baltic beaches: results, experiences and recommendations. J. Coast. Conserv. 22, 5–25. DOI: 10.1007/s11852-016-0489-x.
- Schindler A., Doedt M., Gezgin Ş., Menzel J., Schmölzer S. (2017) Identification of polymers by means of DSC, TG, STA and computer-assisted database search. J. Therm. Anal. Calorim. 129, 833–842. DOI: 10.1007/s10973-017-6208-5.
- Schlichting H. (1979) Boundary Layer Theory. New York: McGraw-Hill. 800 p.
- Schlining K., Von Thun S., Kuhnz L., Schlining B., Lundsten L., Jacobsen Stout N., Chaney L., Connor J. (2013) Debris in the deep: Using a 22-year video annotation database to

survey marine litter in Monterey Canyon, central California, USA. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers 79, 96–105. DOI: 10.1016/j.dsr.2013.05.006.

- Schott F., Leaman, K.D. (1991) Observation with moored acoustic Doppler current profiles in the convection regime in the Golfe du Lion. J. Phys. Oceanography 21, 558–574.
- Schott F., Visbeck M., Fischer J. (1993) Observations of vertical currents and convection in the central Greenland Sea during the winter of 1988/89. J. Geophys. Res. 98, 14401–14421.
- Schwartz M. (Ed.) (2005) Encyclopedia of Coastal Science. Springer, Dordrecht.
- Seifert T., Tauber F., Kayser B. (2001) A high resolution spherical grid topography of the Baltic Sea – revised edition. In: the Baltic Sea Science Congress, Stockholm 25–29 November 2001, Poster #147. https://www.io-warnemuende.de/topography-of-the-baltic-sea.html (accessed 20 June 2019).
- Serra-Gonçalves C., Lavers J.L., Bond A.L. (2019) Global Review of Beach Debris Monitoring and Future Recommendations. Environmental Science and Technology 53 (21): 12158– 12167. DOI: 10.1021/acs.est.9b01424.
- Setälä O., Fleming-Lehtinen V., Lehtiniemi M. (2014) Ingestion and transfer of microplastics in the planktonic food web. Environmental Pollution 185: 77–83.
- Setälä O., Magnusson K., Lehtiniemi M., Norén F. (2016) Distribution and abundance of surface water microlitter in the Baltic Sea: a comparison of two sampling methods. Marine Pollution Bulletin 110 (1), 177–183. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.06.065.
- Shah A.A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S. (2008) Biological degradation of plastic: a comprehensive review. Biotechnol. Adv. 26, 246–265. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2007.12.005.
- Shanks A.L., Trent J.D. (1980) Marine snow: sinking rates and potential role in vertical flux. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers 27 (2), 137–143.
- Sharma R. (2019) Experimental analysis of microplastics in beach sediment samples by density separation and microscopic examination. Degree Thesis. 48 p. https://www.the-seus.fi/handle/10024/159874.
- Sharon E., Roman B., Marder M., Shin G.-S., Swinney H.L. (2002) Buckling cascades in free sheets. Nature 419, 579.
- Shaw D.G.; Day R.H. (1994) Colour- and form-dependent loss of plastic micro-debris from the North Pacific Ocean. Marine Pollution Bulletin 28, 39–43.
- She K., Trim L., Pope D. (2005) Fall velocities of natural sediment particles: a simple mathematical presentation of the fall velocity law. Journal of Hydraulic Research 43 (2), 189– 195.
- Shiber J.G. (1987) Plastic pellets and tar on Spain's Mediterranean beaches. Marine Pollution Bulletin 18, 84–86.
- Shields A. (1936) Application of Similarity Principles and Turbulence Research to Bed-Load Movement. Publication No 167, 47. (Translated from: Shields A. Anwendung der Aehn-

lichkeitsmechanilr und der Turbulenzforschung auf die Geschiebe-bewegung. Mitteilungen der Preussischen Versuchsanstalt fur Wasserbau und Schiffbau, Berlin. Translated from the German by W.P. Ott and J.C. Van Uchelen). California Institute of Technology Pasadena.

- Shim W.J., Hong S.H., Eo S. (2017) Identification methods in microplastic analysis: a review. Analytical Methods 9, 1384–1391. DOI: 10.1039/C6AY02558G.
- Shim W.J., Song Y.K., Hong S.H., Jang M. (2016) Identification and quantification of microplastics using Nile Red staining. Marine Pollution Bulletin 113, 469–476. DOI: 10.1016/j. marpolbul.2016.10.049.
- Shim W.J., Hong S.H., Eo S. (2018) Marine microplastic: Abundance, distribution, and composition. P. 1–26. In: Zeng Y. (Ed.) Microplastic Contamination in Aquatic Environments: An Emerging Matter of Environmental Urgency. Elsevier.
- Shkundin B.M., Ronzhin I.S. (1992) Geotextiles in water project construction. Hydrotech. Constr. 26 (4), 256–258. Available at: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/ BF01545330.pdf
- Silva A.B., Bastos A.S., Justino C.I.L., da Costa J.P., Duarte A.C., Rocha-Santos T.A.P. (2018) Microplastics in the environment: challenges in analytical chemistry – a review. Analytica Chimica Acta 1017, 1–19. DOI: 10.1016/j.aca.2018.02.043.
- Silver M. (2015) Marine snow: a brief historical sketch. Limnology and Oceanography Bulletin 24 (1), 5–10. DOI: 10.1002/lob.10005.
- Silvestrova K., Stepanova N. (2021) The distribution of microplastics in the surface layer of the Atlantic Ocean from the subtropics to the equator according to visual analysis. Marine Pollution Bulletin 116, 111836. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111836.
- Sinclair R. (2015) Textiles and fashion: Materials, design and technology. Woodhead, Cambridge. 894 p.
- Singh B., Sharma N. (2008) Mechanistic implications of plastic degradation. Polymer Degradation and Stability 93, 561e584. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008
- Sneed E.D., Folk R.L. (1958) Pebbles in the lower Colorado River, Texas, a study in particle morphogenesis. J. Geol. 66, 114–150.
- Soetaert K., Middelburg J.J., Herman P.M., Buis K. (2000) On the coupling of benthic and pelagic biogeochemical models. Earth-Science Reviews 51 (1–4), 173–201. DOI: 10.1016/ S0012-8252(00)00004-0.
- Sommer F., Stibor H., Sommer U., Velimirov B. (2000) Grazing by mesozooplankton from Kiel Bight, Baltic Sea, on different sized algae and natural seston size fractions. Marine Ecology Progress Series 199, 43–53. DOI: 10.3354/meps199043.
- Song Y.K., Hong S.H., Jang M., Han G.M., Jung S.W., Shim W.J. (2017) Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type. Environmental Science and Technology 51 (8), 4368–4376. DOI: 10.1021/acs.est.6b06155.

- Song Y.K., Hong S.H., Jang M. et al. (2014) Large accumulation of micro-sized synthetic polymer particles in the sea surface microlayer. Environmental Science and Technology 48, 9014–9021.
- Song Y.K., Hong S.H., Jang M., Han G.M., Rani M., Lee J., Shim W.J. (2015) A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. Marine Pollution Bulletin 93, 202–209. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.01.015.
- Soomere T., Döös K., Lehmann A., Meier H.E.M., Murawski J., Myrberg K., Stanev E. (2014) The potential of current- and wind-driven transport for environmental management of the Baltic Sea. Ambio 43, 94–104.
- Soulsby R. (1997) Dynamics of marine sands: a manual for practical applications. Thomas Telford, London.
- Soulsby R.L., Whitehouse R.J.S. (1997) Threshold of sediment motion in coastal environments. Pacific Coasts and Ports' 97: Proceedings of the 13th Australasian Coastal and Ocean Engineering Conference and the 6th Australasian Port and Harbour Conference. Vol. 1. Centre for Advanced Engineering, University of Canterbury. P. 145–150.
- Southard J. (2006) Oscillatory Flow. In: 12.090 Introduction to Fluid Motions, Sediment Transport, and Current-Generated Sedimentary Structures. Chapter 6. Massachusetts Institute of Technology: MIT OpenCourseWare, https://ocw.mit.edu.
- State and Evolution of the Baltic Sea, 1952–2005 (2008) A Detailed 50-Year Survey of Meteorology and Climate, Physics, Chemistry, Biology, and Marine Environment (eds. R. Feistel, G. Naush, N.J. Wastmund). 712 p. Wiley & Sons.
- Statistics Open For All. URL: www.sofastatistics.com
- Stavn R.H. (1971) The horizontal–vertical distribution hypothesis: Langmuir circulations and Daphnia distributions. Limnol. Oceanogr. 16, 453–466.
- Stevens E.S. (2002) Green plastics: an introduction to the new science of biodegradable plastics. Princeton University Press.
- Stock F., Kochleus C., Bänsch-Baltruschat B., Brennholt N., Reifferscheid G. (2019) Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environmente A review. TrAC Trends in Analytical Chemistry 113, 84–92. DOI: 10.1016/j. trac.2019.01.014
- Stokes G.G. (1851) On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. Cambridge: Pitt Press. Vol. 9. 86 p.
- Stolte A., Forster S., Gerdts G., Schubert H. (2015) Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast. Marine Pollution Bulletin 99, 216–229. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.07.022.
- Stommel H. (1949) Trajectories of small bodies sinking slowly through convective cells. J. Marine Research 8, 24–29.

- Stommel H., Voorhis A., Webb D. (1971) Submarine clouds in the deep ocean. Am. Sci. 59, 717–723.
- Strand J., Tairova Z. (2016) Microplastic particles in North Sea sediments 2015. Aarhus University, DCE Danish Centre for Environment and Energy, 20 p. Scientific Report from DCE Danish Centre for Environment and Energy No. 178.
- Stringham G.E., Simons D.B., Guy H.P. (1969) The behavior of large particles falling in quiescent liquids. US Geol. Surv. Prof. Pap. 562-C, US Geol. Surv., Reston.
- Su L., Xue Y., Li L., Yang D., Kolandhasamy P., Li D., Shi H. (2016) Microplastics in Taihu Lake, China. Environmental Pollution 216, 711–719. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.06.036.
- Suaria G., Achtypi A., Perold V., Lee J.R., Pierucci A., Bornman T.G., Aliani S., Ryan P. G. (2020) Microfibers in oceanic surface waters: A global characterization. Sci. Adv. 6, eaay8493. DOI: 10.1126/sciadv.aay8493.
- Suhrhoff T.J., Scholz-Böttcher B.M. (2016) Qualitative impact of salinity, UV radiation and turbulence on leaching of organic plastic additives from four common plastics – A lab experiment. Marine Pollution Bulletin 102 (1), 84–94. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.11.054.
- Sukumaran B., Ashmawy A.K. (2001) Quantitative characterisation of the geometry of discrete particles. Geotechnique 51, 619–627.
- Sun X., Li Q., Zhu M., Liang J., Zheng S., and Zhao Y. (2017) Ingestion of microplastics by natural zooplankton groups in the northern South China Sea. Marine Pollution Bulletin 115 (1–2), 217–224. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.12.004.
- Sundt P., Schulze P.-E., Syversen F. (2014) Sources of microplastic pollution to the marine environment. Report M-321, 2015. Project 1032. Norwegian Environment Agency. Oslo, Norway. http://www.miljodirektoratet.no/Documents/publikasjoner/M321/M321.pdf.
- Sutton R., Mason S.A., Stanek S.K., Willis-Norton E., Wren I.F., Box C. (2016) Microplastic contamination in the San Francisco Bay, California, USA. Marine Pollution Bulletin 109 (1), 230–235.
- Swift G., Wiles D.M. (2004) Biodegradable polymers and plastics in landfill sites. In: Mark H.F. (Ed.) Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3rd Edn. Vol. 9. New York, John Wiley & Sons. Inc. P. 40–50.
- Tagg A., Harrison J.P., Ju-Nam Y., Sapp M., Bradley E.L., Sinclair C.J., Ojeda J.J. (2017) Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater. Chemical Communications 53, 372–375. DOI: 10.1039/C6CC08798A.
- Tagg A.S., Sapp M., Harrison J.P., Ojeda J.J. (2015) Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging. Anal. Chem. 87 (12), 6032–6040. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b00495.
- Talsness C.E., Andrade A.J.M., Kuriyama S.N., Taylor J.A., Vom Saal F.S. (2009) Components of plastic: Experimental studies in animals and relevance for human health. Philosophical Transactions of the Royal Society B, 364, 2079–2096.

- Talvitie J., Heinonen M., Pääkkönen J.P., Vahtera E., Mikola A., Setälä O. Vahala R. (2015) Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? Preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. Water Science and Technology 72, 1495–1504. DOI: 10.2166/wst.2015.360.
- Tamminga M., Hengstmann E., Fischer E.K. (2017) Nile red staining as a subsidiary method for microplastic quantification: a comparison of three solvents and factors influencing application reliability. SDRP Journal of Earth Sciences and Environment Studies 2 (2). DOI: 10.15436/JESES.2.2.1.
- Tamminga M., Hengstmann E. Fischer E.K. (2018) Microplastic analysis in the South Funen Archipelago, Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin 208, 601–608. DOI: 10.1016/j. marpolbul.2018.01.066.
- Tamminga M., Stoewer S.-C., Fischer E.K. (2019) On the representativeness of pump water samples versus manta sampling in microplastic analysis. Environmental Pollution 254, 112970. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.112970.
- Tanaka K., Takada H. (2016) Microplastic fragments and microbeads in digestive tracts of planktivorous fish from urban coastal waters. Scientific Reports 6, 34351.
- Tang C.C., Chen H.I., Brimblecombe P., Lee, C.L. (2018) Textural, surface and chemical properties of polyvinyl chloride particles degraded in a simulated environment. Marine Pollution Bulletin 133, 392–401. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.05.062.
- Tata T., Belabed B.E., Bououdina M., Bellucci S. (2020) Occurrence and characterization of surface sediment microplastics and litter from North African coasts of Mediterranean Sea: Preliminary research and first evidence. Science of The Total Environment 713, 136664. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136664.
- Ter Halle A., Ladirat L., Gendre X., Goudouneche D., Pusineri C., Routaboul C., Tenailleau C., Duployer B., Perez E. (2017a) Understanding the fragmentation pattern of marine plastic debris. Environmental Science and Technology Letter 50, 5668–5675.
- Ter Halle A., Ladirat L., Martignac M., Mingotaud A.F., Boyron O., Perez E. (2017b) To what extent are microplastics from the open ocean weathered? Environmental Pollution 227, 167–174. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.04.051.
- Terfous A., Hazzab A., Ghenaim A. (2013) Predicting the drag coefficient and settling velocity of spherical particles. Terfous, Powder technology 239, 12–20.
- Teuten E.L., Rowland S.J., Galloway T.S., Thompson R.C. (2007) Potential for plastics to transport hydrophobic contaminants. Environmental Science and Technology 41, 7759–7764.
- Teuten E.L., Saquing J.M., Knappe D.R., Barlaz M.A., Jonsson S., Björn A.,Ochi, D. (2009) Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences 364 (1526), 2027–2045. DOI: 10.1098/rstb.2008.0284.
- The Guardian (2018) Plastic microbeads ban enters force in UK Web resource: https://www. theguardian.com/environment/2018/jan/09/plastic-microbeads-ban-enters-force-inuk. Retrieved 28.06.2019.

- Thermo Fisher Scientific Materials & Structural Analysis. "FTIR and Raman Spectroscopy for Microplastic Analysis". AZoM (2020) https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=18941. (accessed May 26, 2020).
- Thiel M., Hinojosa I.A., Miranda L., Pantoja J.F., Rivadeneira M.M., Vásquez N. (2013) Anthropogenic marine debris in the coastal environment: A multi-year comparison between coastal waters and local shores. Marine Pollution Bulletin 71 (1), 307–316. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.01.005.
- Thompson J., Sattar A., Gharabaghi B., Warner R.C. (2016) Event-Based Total Suspended Sediment Particle Size Distribution Model, Elsevier.
- Thomsen L., Gust G. (2000) Sediment erosion thresholds and characteristics of resuspended aggregates on the western European continental margin. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers 47 (10), 1881–1897.
- Thompson R.C., Olsen Y., Mitchell R.P., Davis A., Rowland S.J., John A.W.G., McGonigle D., Russel A.E. (2004) Lost at sea: Where is all the plastic? Science 304, 838. DOI: 10.1126/ science.1094559.
- Thompson R.C., Swan S.H., Moore C.J., Vom Saal F.S. (2009) Our plastic age. Philosophical Transactions of the Royal Society B, 364, 1973–1976.
- Thompson R.C. (2015) Microplastics in the marine environment: sources, consequences and solutions. In: Bergmann M., Gutow L., Klages M. (Eds.). Marine Anthropogenic Litter. Springer, Berlin. P. 185–200.
- Thornton D.C. (2018) Coomassie stainable particles (CSP): protein containing exopolymer particles in the ocean. Frontiers in Marine Science 5, 206.
- Thorpe S. (2005) The Turbulent Ocean. Vol. 484. Cambridge University Press. DOI: 10.1017/CBO9780511801198.
- Titman D., Kilham P. (1976) Sinking in freshwater phytoplankton: some ecological implications of cell nutrient status and physical mixing processes. Limnol. Oceanogr. 21, 409–417.
- Torkashvand J., Farzadkia M., Sobhi H.R., Esrafili A. (2020) Littered cigarette butt as a wellknown hazardous waste: a comprehensive systematic review. J. Hazard. Mater. 383, 121242. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121242.
- Torre M., Digka N., Anastasiopoulou A., Tsangaris C., Mytilineou C. (2016) Anthropogenic microfibres pollution in marine biota. A new and simple methodology to minimize airborne contamination. Marine Pollution Bulletin 113 (1–2), 55–61. DOI: 10.1016/j. marpolbul.2016.07.050.
- Tosetto L., Williamson J.E., Brown C. (2017) Trophic transfer of microplastics does not affect fish personality. Anim. Behav. 123, 159–167.
- Triebskorn R., Braunbeck T., Grummt T. et al. (2019) Relevance of nano- and microplastics for freshwater ecosystems: A critical review. Trends in Analytical Chemistry 110, 375–392. DOI: 10.1016/j.trac.2018.11.023.

- Tsiota P., Karkanorachaki K., Syranidou E., Franchini M., Kalogerakis N. (2018) Microbial degradation of HDPE secondary microplastics: preliminary results. In: M. Cocca et al. (Eds.) Proc. Int. Conf. on Microplastic Pollution in the Mediterranean Sea. Springer Water (250 p.). P. 181–188. DOI: 10.1007/978-3-319-71279-6_24.
- Tudor D.T., Williams A.T. (2004) Development of a "Matrix Scoring Technique" to determine litter sources at a Bristol Channel beach. Journal of Coastal Conservation 1, 119–127.
- Tunstall E.B., Houghton G. (1968) Retardation of falling spheres by hydrodynamic oscillations. Chem. Eng. Sci. 23, 1067–1081.
- Turner A., Holmes L. (2011) Occurrence, distribution and characteristics of beached plastic production pellets on the island of Malta (central Mediterranean). Marine Pollution Bulletin 62, 377–381.
- Turner J.T. (2002) Zooplankton fecal pellets, marine snow and sinking phytoplankton blooms. Aquatic microbial ecology 27 (1), 57–102. DOI: 10.3354/ame027057
- Turner J.T. (2015) Zooplankton fecal pellets, marine snow, phytodetritus and the ocean's biological pump. Progress in Oceanography 130, 205–248. DOI: 10.1016/j. pocean.2014.08.005.
- Turner J.T. (2002) Zooplankton fecal pellets, marine snow and sinking phytoplankton blooms. Aquatic Microbial Ecology 27, 57–102.
- Turra A., Manzano A.B., Dias R.J.S., Mahiques M.M., Barbosa L., Balthazar-Silva D., Moreira F.T. (2014) Three-dimensional distribution of plastic pellets in sandy beaches: shifting paradigms. Scientific Reports 4. Article number: 4435. P. 1–7. DOI: 10.1038/srep04435.
- Typical Properties of Teflon PTFE Fluoropolymer Resins. DuPont Fluoroproducts. 35 p. http://www.rjchase.com/ptfe_handbook.pdf. EN ISO 4611, 1999.
- U.S. EPA (1992) Guidelines for Exposure Assessment. U.S. Environmental Protection Agency. Risk Assessment Forum, Washington, DC, EPA/600/Z-92/001.
- Ulme J., Cepuritis E., Graudina-Bombiza S., Ernsteins R. (2017) Beach marine litter monitoring: citizen science data series for coastal monitoring development and governance in Latvia. Int. Multidiscip. Sci. Geoconf, 91–102. DOI: 10. 5593/sgem2017H/33/S12.012.
- UNEP (2015) The Emissions Gap Report 2015. United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi.
- UNEP (2016) Marine plastic debris and microplastics Global lessons and research to inspire action and guide policy change. United Nations Environment Programme, Nairobi. Microplastics and microbeads.
- UNEP, GRID-Arendal (2016) Marine Litter Vital Graphics. United Nations Environment Programme and GRID-Arendal, Nairobi and Arendal.
- Urban-Malinga B., Wodzinowski T., Witalis B., Mariusz Zalewski M., Radtke K., Grygiel W. (2018) Marine litter on the seafloor of the southern Baltic. Marine Pollution Bulletin 127, 612–617. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.12.052.

- Van Cauwenberghe L., Devriese L., Galgani F., Robbens J.R., Janssen C. (2015) Microplastics in sediments: a review of techniques, occurrence and effects. Marine Environmental Research 111, 5–17. DOI: 10.1016/j.marenvres.2015.06.007.
- Van Cauwenberghe L., Vanreusel A., Mees J., Janssen C.R. (2013b) Microplastic pollution in deep-sea sediments. Environmental Pollution 182, 495–499. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.08.013
- Van Cauwenberghe L., Janssen C.R. (2014) Microplastics in bivalves cultured for human consumption. Environmental Pollution 193, 65–70.
- Van Cauwenberghe L., Claessens M., Vandegehuchte M.B., Mees J., Janssen C.R. (2013) Assessment of marine debris on the Belgian continental shelf. Marine Pollution Bulletin 73, 161–169.
- Van der Mheen M., Pattiaratchi C., Van Sebille E. (2019) Role of Indian Ocean dynamics on accumulation of buoyant debris. Journal of Geophysical Research: Oceans 124 (4), 2571–2590.
- Van der Wal M. et al. (2015) Final Report for the European Commission DG Environment under Framework Contract No ENV.D.2/FRA/2012/0025.
- Van Franeker J.A., Law K.L. (2015) Seabirds, gyres and global trends in plastic pollution. Environmental Pollution 203, 89-96, DOI: 10.1016/j.envpol.2015.02.034.
- Van Melkebeke M., Janssen C., De Meester S. (2020) Characteristics and sinking behavior of typical microplastics including the potential effect of biofouling: implications for remediation. Environmental Science and Technology 54 (14), 8668–8680. DOI: 10.1021/acs.est.9b07378.
- Van Rijn L.C. (1993) Principles of Sediment Transport in Rivers, Estuaries and Coastal Seas. Aqua Publications, Amsterdam, The Netherlands.
- Van Rijn L.C. (2013) Erosion of gravel/shingle beaches and barriers. Available: http://www.leovanrijn-sediment.com/papers/Gravelbeaches2013.pdf.
- Van Sebille E., Aliani S., Law K.L. et al. (2020) The physical oceanography of the transport of floating marine debris. Environmental Research Letter 15, 023003. DOI: 10.1088/1748-9326/ab6d7d.
- Van Sebille E., England M.H., Froyland G. (2012) Origin, dynamics and evolution of ocean garbage patches from observed surface drifters. Environmental Research Letter 7, 044040. DOI: 10.1088/1748-9326/7/4/044040.
- Van Sebille E., Wilcox C., Lebreton L., Maximenko N., Hardesty B.D., Van Franeker J.A., Eriksen M., Siegel D., Galgani F., Law K.L. (2015) A global inventory of small floating plastic debris. Environmental Research Letter 10, 124006. DOI: 10.1088/1748-9326/10/12/124006.
- Van A., Rochman C.M., Flores E.M., Hill K.L., Vargas E., Vargas S.A., Hoh E. (2012) Persistent organic pollutants in plastic marine debris found on beaches in San Diego, California. Chemosphere 86, 258–263.

- Vanaga I. (2011) Comparative analysis of major travel and tourism indicators: Estonia, Latvia and Lithuania, 2010. Lithuanian Journal of Statistics 50, 87–95.
- Veerasingam S., Ranjani M., Venkatachalapathy R., Bagaev A., Mukhanov V., Litvinyuk D., Mugilarasan M., Gurumoorthi K., Guganathan L., Aboobacker V.M., Vethamony P. (2020) Contributions of Fourier Transform Infrared Spectroscopy in microplastic pollution research: A review. Critical Rev. Environmental Science and Technology. DOI: 10.1080/10643389.2020.1807450.
- Vesman A., Moulin E., Egorova A., Zaikov K. (2020) Marine litter pollution on the Northern Island of the Novaya Zemlya archipelago. Marine Pollution Bulletin 150, 110671. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110671.
- Vianello A., Boldrin A., Guerriero P., Moschino V., Rella R., Sturaro A. et al. (2013) Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification. Estuar. Coastal Shelf Science 130, 54–61.
- Viswanath N., Bellow D.G. (1995) Development of an equation for the wear of polymers. Wear 181–183 (Part 1), 42–49. DOI: 10.1016/0043-1648(95)90006-3.
- Vom Saal F.S., Akingbemi B.T., Belcher S.M., Birnbaum L.S., Crain D.A., Eriksen M. et al. (2007) Chapel Hill bisphenol A expert panel consensus statement: Integration of mechanisms, effects in animals and potential to impact human health at current levels of exposure. Reproductive Toxicology 24, 131–138.
- Von Friesen L.W., Granberg M.E., Pavlova O., Magnusson K., Hassellöv M., Gabrielsen G.W. (2020) Summer sea ice melt and wastewater are important local sources of microlitter to Svalbard waters. Environment International 139, 105511. DOI: 10.1016/j.envint.2020.105511.
- Vona I.A., Costanza J.R., Cantor H.A., Roberts W.J. (1965) Manufacture of Plastics. Vol. 1. New York: Wiley. P. 141–142.
- Wadell H. (1932) Volume, shape, and roundness of rock particles. J. Geol. 40 (5), 443–451.
- Wadell H. (1933) Sphericity and roundness of rock particles. J. Geol. 41, 310–331.
- Wadell H. (1934) The coefficient of resistance as a function of Reynolds number for solids of various shapes. J. Frankl. Ins. 217, 459–490.
- Wadell H. (1935) Volume, shape and roundness of quartz particles. J. Geol. 43, 250–280.
- Waldschläger K., Born M., Cowger W., Gray A., Schüttrumpf H. (2020) Settling and rising velocities of environmentally weathered micro- and macroplastic particles. Environmental Research 191, 110192. DOI: 10.1016/j.envres.2020.110192.
- Waldschläger K., Schüttrumpf H. (2019a) Effects of particle properties on the settling and rise velocities of microplastics in freshwater under laboratory conditions. Environmental Science and Technology 53 (4), 1958–1966.
- Waldschläger K., Schüttrumpf H. (2019b) Erosion Behavior of Different Microplastic Particles in Comparison to Natural Sediments. Environmental Science and Technology 53 (22), 13219–13227.

- Waller C.L., Griffiths H.J., Waluda C.M., Thorpe S.E., Loaiza I., Moreno B., Pacherres C.O., Hughes K.A. (2017) Microplastics in the Antarctic marine system: An emerging area of research, Science of the Total Environment 598, 220–227, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.283.
- Wampler T. (2014) Pyrolysis gas chromatography. Science direct. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.10748-6.
- Wang W., Wang J. (2018) Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis. Trends in Analytical Chemistry 108, 195–202. DOI: 10.1016/j.trac.2018.08.026.
- Wang J., Wang M., Ru S., Liu X. (2019) High levels of microplastic pollution in the sediments and benthic organisms of the South Yellow Sea, China. Science of the Total Environment 651 (2), 1661–1669. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.007.
- Wang Fen, Wong C.S., Chen D., Lu X., Wang Fei, Zeng E.Y. (2018) Interaction of toxic chemicals with microplastics: A critical review. Water Research 139, 208–219. DOI: 10.1016/j. watres.2018.04.003.
- Wang J., Tan Z., Peng J., Qiu Q., Li M. (2016) The behaviors of microplastics in the marine environment. Marine Environmental Research 113, 7–17. DOI: 10.1016/j.maren-vres.2015.10.014.
- Waters C.N., Zalasiewicz J., Summerhayes C., Barnosky A.D., Poirier C., Gałuszka A. et al. (2016) The Anthropocene is functionally and stratigraphically distinct from the Holocene. Science 351 (6269), DOI: 10.1126/science.aad2622.
- Webb H.K., Arnott J., Crawford, R.J., Ivanova, E.P. (2013) Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate). Polymers 5, 1–18.
- Wei R., Zimmermann W. (2017) Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: how far are we? Microb Biotechnol. 10 (6), 1308–1322. DOI: 10.1111/1751-7915.12710.
- Weibull W. (1951) A Statistical Distribution Function of Wide Applicability. ASME Journal of Applied Mechanics, Transactions of the American Society Of Mechanical Engineers. P. 293–297. http://web.cecs.pdx.edu/~cgshirl/Documents/Weibull-ASME-Paper-1951.pdf.
- Weinstein J.E., Crocker B.K., Gray A.D. (2016) From macroplastic to microplastic: Degradation of high-density polyethylene, polypropylene, and polystyrene in a salt marsh habitat. Environmental Technology Chemistry 35: 1632–1640. DOI: 10.1002/etc.3432.
- Wells J.T., Shanks A.L. (1987) Observations and geologic significance of marine snow in a shallow-water, partially enclosed marine embayment. Journal of Geophysical Research: Oceans 92 (C12), 13185–13190. DOI: 10.1029/JC092iC12p13185.

Wentworth C.K. (1919) A laboratory and field study of cobble abrasion. J. Geol. 27, 507–521.

- Wentworth C.K. (1922) A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. J. Geol. 30 (5), 377–392. DOI: 10.1086/622910.
- Wentworth C.K. (1923a) The shapes of beach pebbles. US Geol. Surv. Prof. Pap. 131-C, 75-83.
- Wentworth C.K. (1923b) A method of measuring and plotting the shapes of pebbles. In: The Shapes of Pebbles. US Geol. Surv. Bull. 730-C, 91–102.
- Westgard J.O., Barry P.L. (1986) Cost-Effective Quality Control: Managing the quality and productivity of analytical processes. AACC Press, Washington, DC.
- Whitmire S.L., Van Bloem S.J. (2017) Quantification of Microplastics on National Park Beaches. 6/01/2015 – 05/31/2017 Prepared for: Marine Debris Program, Office of Response and Restoration, National Oceanic and Atmospheric Administration, Contract GSI-CU-1505. https://marinedebris.noaa.gov/sites/default/files/publications-files/ Quantification_of_Microplastics_on_National_Park_Beaches.pdf.
- Wichmann D., Delandmeter P., Dijkstra H.A., Van Sebille E. (2019) Mixing of passive tracers at the ocean surface and its implications for plastic transport modelling. Environmental Research Communications 1 (11), 115001.
- Wieczorek A.M., Croot P.L., Lombard F., Sheahan J.N., Doyle T.K. (2019) Microplastic ingestion by gelatinous zooplankton may lower efficiency of the biological pump. Environmental Science and Technology 53 (9), 5387–5395. DOI: 10.1021/acs.est.8b07174
- Wiewel B.V., Lamoree M. (2016) Geotextile composition, application and ecotoxicology–A review, J. Hazard. Mater. 317, 640–655. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.060.
- Wilcox C., Van Sebille E., Hardesty B.D. (2015) Threat of plastic pollution to seabirds is global, pervasive, and increasing. Proceedings of the National Academy of Sciences 112 (38), 11899–11904. DOI: 10.1073/pnas.1502108112.
- Willmarth W.W., Hawk N.E., Harvey R.L. (1964) Steady and unsteady motions and wakes of freely falling disks. Phys. Fluids 7, 197–208.
- Woodall L.C., Sanchez-Vidal A., Canals M., Paterson G.L.J., Coppock R., Sleight V., Calafat A., Rogers A.D., Narayanaswamy B.E., Thompson R.C. (2014) The deep sea is a major sink for microplastic debris. R. Soc. Open Sci. 1, 140317. DOI: 10.1098/rsos.140317.
- Woodcock A.H. (1993) Winds subsurface pelagic Sargassum and Langmuir circulations. J. Experimental Marine Biology and Ecology 170 (1), 117–125.
- World Ocean Review 5 (2017) Coasts A Vital Habitat Under Pressure. worldoceanreview. com.
- Wright S.L., Thompson R.C., Galloway T.S. (2013) The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. Environmental Pollution 178, 483–492.
- Wu N., Zhang Y., Zhang X., Zhao Z.B., He J., Li W., Ma Y., Niu Z. (2019) Occurrence and distribution of microplastics in the surface water and sediment of two typical estuaries in Bohai Bay, China. Environmental science. Processes and impacts. DOI: 10.1039/ C9EM00148D.

- Wu N., Zhang Y., Zhao Z. et al. (2020) Colonization characteristics of bacterial communities on microplastics compared with ambient environments (water and sediment) in Haihe Estuary. The Science of the Total Environment 708, 134876. DOI: 10.1016/j. scitotenv.2019.134876.
- Wu W. (2006) Formulas for sediment porosity and settling velocity / W. Wu, S.S.Y. Wang. Journal of Hydraulic Engineering 132 (8), 858–862.
- Wüest A., Ravens T.M., Granin N.G., Kocsis O., Schurter M., Sturm M. (2005) Cold intrusions in Lake Baikal: Direct observational evidence for deep-water renewal. Limnol. Oceanogr. 50, 184–196.
- Wulff F., Rahm L., Hallin A.K., Sandberg J. (1998) A nutrient budget model of the Baltic Sea. In: F. Wulff, L. Rahm, P. Larsson (Eds.) A System Analysis of the Baltic Sea. Springer Verlag. P. 353–372.
- Wurl O., Obbard J.P. (2005) Chlorinated pesticides and PCBs in the sea surface microlayer and seawater samples of Singapore. Marine Pollution Bulletin 50, 1233–1243.
- Xu X., Wang S., Gao F., Li J., Zheng L., Sun C., Qu L. (2019) Marine microplastic-associated bacterial community succession in response to geography, exposure time, and plastic type in China's coastal seawaters. Marine Pollution Bulletin 145, 278–286.
- Yakushev E., Gebruk A., Osadchiev A., Pakhomova S., Lusher A., Berezina A., Van Bavel B., Vorozheikina E., Chernykh D., Kolbasova G., Razgon I., Semiletov I. (2021) Microplastics distribution in the Eurasian Arctic is affected by Atlantic waters and Siberian rivers. Communications Earth and Environmental 2, 23. DOI: 10.1038/s43247-021-00091-0.
- Yamashita R., Tanimura A. (2007) Floating plastic in the Kuroshio Current area, western North Pacific Ocean. Marine Pollution Bulletin 54, 485–488.
- Yan M., Nie H., Xu K., He Y., Hu Y., Huang Y., Wang J. (2019) Microplastic abundance, distribution and composition in the Pearl River along Guangzhou city and Pearl River estuary, China. Chemosphere 217, 879–886. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.093.
- Yang J., Yang Y., Wu W.M., Zhao J., Jiang L. (2014) Environmental Science and Technology 48, 13776–13784.
- Ye S., Andrady A.L. (1991) Fouling of floating plastic debris under Biscayne Bay exposure conditions. Marine Pollution Bulletin 22, 608–613.
- Yoon W., Kim S., Han K. (2001) Morphology and sinking velocities of fecal pellets of copepod, molluscan, euphausiid, and salp taxa in the northeastern tropical Atlantic. Marine Biology 139 (5), 923–928.
- Young A.M., Elliott J.A. (2016) Characterization of microplastic and mesoplastic debris in sediments from Kamilo Beach and Kahuku Beach, Hawai'i. Marine Pollution Bulletin 113 (1–2), 477–482. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.11.009
- Yu X., Ladewig S., Bao S., Toline C.A., Whitmire S., Chow A.T. (2018) Occurrence and distribution of microplastics at selected coastal sites along the southeastern United

States. Science of the Total Environment 613–614, 298–305. DOI: 10.1016/j.scito-tenv.2017.09.100.

- Yu X., Peng J., Wang J., Wang K., Bao S. (2016) Occurrence of microplastics in the beach sand of the Chinese inner sea: the Bohai Sea. Environmental Pollution 214, 722–730. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.04.080.
- Yurkovskis A. (2005) Seasonal benthic nepheloid layer in the Gulf of Riga, Baltic Sea: sources, structure and geochemical interactions. Continental Shelf Research 25, 2182–2195. DOI: 10.1016/j.csr.2005.08.020.
- Zada L., Leslie H.A., Vethaak A.D., Tinnevelt G., Janssen J., de Boer J.F., Ariese F. (2018) Fast microplastics identification with stimulated Raman scattering microscopy. Journal of Raman Spectroscopy 49 (7), 1136–1144. DOI: 10.1002/jrs.5367.
- Zanke U. (1977) Berechung der Sinkgeschwindigkeiten von sedimenten. Mitt. Des Franzius-Instituts fur Wasserbau. Vol. 46. 243 p.
- Zardus J.D., Nedved B.T., Huang Y., Tran C., Hadfield M.G. (2008) Microbial biofilms facilitate adhesion in biofouling invertebrates. Biological Bulletin 214, 91–98. DOI: 10.2307/25066663.
- Zarfl C. (2019) Promising techniques and open challenges for microplastic identification and quantification in environmental matrices. Analytical and Bioanalytical Chemistry 411, 3743–3756. DOI: 10.1007/s00216-019-01763-9.
- Zavialov P.O., Moller Jr. O.O., Wang X.H. (2020) Relations between marine plastic litter and river plumes: First results of PLUMPLAS project. Journal of Oceanological Research 48 (4), 32–44. DOI: 10.29006/1564-2291.JOR-2020.48(4).2.
- Zettler E.R., Mincer T.J., Amaral-Zettler L.A. (2013) Life in the "Plastispher": Microbial Communities on Plastic Marine Debris. Environmental Science and Technology 47, 7137–7146. DOI: 10.1021/es401288x.
- Zhang R.J. (1989) Sediment Dynamics in Rivers. Beijing: Water Resources Press. 379 p.
- Zhang C., Zhou H., Cui Y., Wang C., Li Y., Zhang D. (2019) Microplastics in offshore sediment in the Yellow Sea and East China Sea, China. Environmental Pollution 244, 827– 833. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.10.102.
- Zhang H. (2017) Transport of microplastics in coastal seas. Est. Coastal Shelf Science in press: DOI: 10.1016/j.ecss.2017.09.032.
- Zhang W., Zhang S., Wang J., Wang Y., Mu J., Wang P. et al. (2017) Microplastic pollution in the surface waters of the Bohai Sea, China. Environmental Pollution 231, 541–548. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.08.058.
- Zhao S., Danley M., Ward J.E., Li D., Mincer T.J. (2017) An approach for extraction, characterization and quantitation of microplastic in natural marine snow using Raman microscopy. Analytical Methods 9 (9), 1470–1478. DOI: 10.1039/c6ay02302a.
- Zhao S., Zhu L., Li D. (2015a) Characterization of small plastic debris on tourism beaches around the South China Sea. Regional Studies in Marine Science 1, 55–62. DOI: 10.1016/j.rsma.2015.04.001.
- Zhao S., Zhu L., Li D. (2015b) Microplastic in three urban estuaries, China. Environmental Pollution 206, 597–604. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.08.027.
- Zhao S., Zhu L., Wang T., Li D. (2014) Suspended microplastics in the surface water of the Yangtze Estuary System, China: First observations on occurrence, distribution. Marine Pollution Bulletin 86, 526–568. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.06.032.
- Zhiyao S., Tingting W., Fumin X., Ruijie L. (2008) A simple formula for predicting settling velocity of sediment particles. Water Science and Engineering 1 (1), 37–43.
- Zhou Q., Zhang H., Waniek J.J., Luo Y. (2020) The Distribution and Characteristics of Microplastics in Coastal Beaches and Mangrove Wetlands. In: The Handbook of Environmental Chemistry. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/698_2020_459.
- Zhou Q., Zhang H., Fu C., Zhou Y., Dai Z., Li Y. et al. (2018) The distribution and morphology of microplastics in coastal soils adjacent to the Bohai Sea and the Yellow Sea. Geoderma 322, 201–208. DOI: 10.1016/j.geoderma.2018.02.015.
- Zhu L., Bai H., Chen B., Sun X., Qu K., Xia B. (2018) Microplastic pollution in North Yellow Sea, China: Observations on occurrence, distribution and identification. Science Total Environments 636, 20–29. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.182.
- Zhu X. (2015) Optimization of elutriation device for filtration of microplastic particles from sediment. Marine Pollution Bulletin 92, 69–72. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.12.054.
- Žilinskas G. (2008) Distinguishing priority sectors for the Lithuanian Baltic Sea coastal management. Baltica 21 (1–2), 85–94.
- Zingg T. (1935) Beitrag zur schotteranalyse. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 15, 39–140.
- Zitko V., Hanlon M. (1991) Another source of pollution by plastics: skin cleaners with plastic scrubbers. Marine Pollution Bulletin 22, 41–42.
- Zobeck T.M., Sterk G., Funk R., Rajot J.L., Stout J.E., Van Pelt R.S. (2003) Measurement and data analysis methods for field-scale wind erosion studies and model validation. Earth Surface Processes and Landforms 28, 1163–1188. DOI: 10.1002/esp.1033.
- Zobkov M., Esiukova E. (2017a) Microplastics in Baltic Bottom Sediments: quantification procedures and first results. Marine Pollution Bulletin 114 (2), 724–732. DOI: 10.1016/j. marpolbul.2016.10.060.
- Zobkov M.B., Esiukova E.E. (2017b) Evaluation of the Munich Plastic Sediment Separator efficiency in extraction of microplastics from natural marine bottom sediments. Limnology and Oceanography: Methods 15 (11), 967–978. DOI: 10.1002/lom3.10217.
- Zobkov M.B., Esiukova E.E., Zyubin A.Y., Samusev I.G. (2019) Microplastic content variation in water column: The observations employing a novel sampling tool in stratified Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin 138, 193–205. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.11.047.

- Zobkov M., Belkina N., Kovalevski V., Zobkova M., Efremova T., Galakhina N. (2020a) Microplastic abundance and accumulation behavior in Lake Onego sediments: a journey from the river mouth to pelagic waters of the large boreal lake. Journal of Environmental Chemical Engineering 8 (5), 104367. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104367.
- Zobkov M., Zobkova M., Galakhina N., Efremova T. (2020b) Method for microplastics extraction from Lake sediments. MethodsX 7, 101140. DOI: 10.1016/j.mex.2020.101140.
- Zurcher N. (2009) Small plastic debris on beaches in Hong Kong: an initial investigation. Thesis for the degree of Master of Science in Environmental Management, University of Hong Kong.

ПРИЛОЖЕНИЕ К ЧАСТИ І

Таблица 1.1.П Удельные плотности различных видов полимеров, обычно встречающихся в морской среде

Виды полимеров	Обозначе- ние	Плотность, г/см ³	Изделия и применение
экструдированный пенополистирол	XPS	0.028-0.045 < 0.05	теплоизоляционные и отделочные строи- тельные материалы, контейнеры, пищевая и техническая упаковка и т.д.
вспененный пено- полистирол	EPS	0.08-0.75 0.008-0.060 0.016-0.640	изоляция, пищевая и техническая упаковка, тара, контейнеры, одноразовая посуда
формованный пе- нополистирол	FPS	0.01-0.02 0.01-0.06	аналогичен EPS
поливинилметило- вый эфир	PVME	0.77	не является твёрдым полимером, применя- ется в качестве адгезивов, антиадгезионных и поверхностных покрытий, смазок, эласто- меров, антикоррозионных агентов, фор- мовочных смесей, средств личной гигиены, волокон и текстильных покрытий
полипропилен	рр	0.83–0.85	плёнки, упаковка, тросы, нити, сети, ткани, пищевые контейнеры, посуда, автозапча- сти, канцелярские товары, изоляция, меди- цинское оборудование, предметы гигиены и т.д.
полиэтилен	PE	0.917-0.965 0.91-0.97 (*1.18-1.28)	пакеты, плёнка, мешки, бутылки и пищевая упаковка, игрушки, трубы, флаконы для тех- нических жидкостей, трубки, контейнеры для хранения и т.д.
хлорированный по- лиэтилен	CPE	0.92-1.61	тонкие эластичные плёнки медицинского, бытового и с/х назначения, упаковка для пищевых продуктов, формованные изделия с наполнителями, износостойкие покрытия
полиэтилен низкой плотности	LDPE, LLDPE	0.91-0.93 0.89-0.93 0.92-0.94 0.89-0.94	пакеты, мешки, бутылки, сетки, соломинки, упаковка, контейнеры, подгузники, кабели, оплётки, игрушки, трубы, фитинги, меди- цинские принадлежности, изоляция и т.д.

Виды полимеров	Обозначе- ние	Плотность, г/см ³	Изделия и применение
этилен-пропилено- вый сополимер	EPM	0.92-1.0	резино-технические изделия, губчатые из- делия, покрытие детских и спортивных площадок, изоляция проводов и кабелей, для изготовления шин, деталей, в качестве уплотнителя, гидроизоляционного и кро- вельного материала
этиленвинилацетат	EVA (PEVA)	0.93-0.94	в строительстве, автомобильной промыш- ленности, медицине, с/х, обувной промыш- ленности; упаковка, брелоки, промошляпы, очки, фоторамки, сланцы, калькуляторы, магниты, стопперы для двери, игрушки
сополимер этилена и этилакрилата	EEA	0.93	термоклеи, компаунд, композиты, электро- изоляционные материалы
сополимеры вини- лацетата	VAC	0.934	клеевые растворы, термоклеи, адгезивы, самовыравнивающиеся смеси, герметики, термоизоляционные материалы, кабельная изоляция, подошвы для обуви и др.
полиэтилен высо- кой плотности	HDPE	$\begin{array}{c} 0.94 \\ 0.94 - 0.97 \\ 0.95 - 0.97 \\ 0.94 - 0.96 \end{array}$	плёнки, пакеты, бутылки и пищевая упа- ковка, флаконы для косметики, парфюме- рии, бытовой химии, ёмкости, буи, трубы, ламинаты, воздушно-пузырьковая плёнка, изоляция, мембраны, бытовые изделия, детские товары, крышки и т.д.
полибутилен	РВ	0.95	применение, требующее высокой прочно- сти, гибкости и термостойкости: в напор- ных трубах, гибкой упаковке, водонагрева- телях, компаундировании и термоплавкие клеи
полидиметилсилок- сан	PDMS	0.97	контактные линзы, медицинские устрой- ства, эластомеры, состав шампуня, пенога- ситель, герметик, тип силиконового масла, смазка, термостойкая плитка
политерпеновая смола	PTR	0.98-1.05	адгезивы, клеи, клейкие ленты, резиновый клей, фрикционные ленты, краски, воски, чернила, ламинаты, резиновые изделия, игрушки, шланги и медицинские резино- вые изделия и др.
акрилонитрил-бу- тадиен-стирол	ABS	1.01–1.08 (*1.18–1.61)	бытовые приборы: корпуса для электриче- ских и электронных блоков, трубопрово- дные системы, автомобильные компонен- ты, игрушки

Виды полимеров	Обозначе- ние	Плотность, г/см ³	Изделия и применение
//	DA (Nation)	1.02-1.05	сетки, рыболовные сети и снасти, тросы, ве- рёвки, нити, непромокаемая одежда, под-
полиамид (неилон)	PA (Nylon)	1.07–1.08 (*1.13–1.62)	шипники, сопла для шлангов, шлемы, ооувь, краска, ткани для парашютов, целлофан и т.д.
сополиамид	CoPA	1.02-1.16	текстиль, нити, плёнки
сплавы на основе полифенилена (т.е. модифицирован- ный оксид фениле- на и модифициро- ванный фенилен)		1.06-1.10	детали конструкций, электроника, предме- ты домашнего обихода и автомобили
стирол-акрилони- трил	SAN	1.02-1.08	подобен полистиролу
полистирол	PS	$\begin{array}{c} 1.04{-}1.1\\ 1.04{-}1.08\\ 1.05{-}1.07\\ 1.05\\ 1.04{-}1.08\\ (^*1.2{-}1.5)\end{array}$	пищевые контейнеры, одноразовая посуда, упаковка, поддоны для продуктов, меди- цинские контейнеры и бутылки, футляры, игрушки, теплоизоляционные и отделоч- ные строительные материалы, корпусные элементы бытовых приборов, детали в электронике и т.д.
целлюлозаª	CE	1.09-1.24	1. природное соединени е
высокопрочный по- листирол	HIPS	1.04-1.08	2. упаковка, детали бытовой техники, пище- вая упаковка, детали в электронике, мате- риал для 3D-печати, посуда, игрушки, сто- ловые приборы, медицинские принадлеж- ности и т.д.
эпоксидная смола		1.11-1.48	покрытия, клеи, композитные материалы, такие как стекловолокно
поликапролактон	PCL	1.13-1.14	в медицине как шовный материал, ткане- инженерные конструкции, для лепки и про- тотипирования, создания форм, игрушек, роботов и моделей, художественной лепки и технического творчества, для 3D-принтера
полиакрилонитрил	PAN	1.14-1.17	текстиль, акриловая ткань
поликапролактам (нейлон 6)	PA6	1.15	инженерные смолы, плёнки; в автомобиль- ной промышленности – шестерни, армату- ра и подшипники; нить в щетине для зуб- ных щеток, струны для музыкальных ин- струментов, нити, верёвки, шнуры, сетки, корды автомобильных шин
акрил	AC	1.14-1.18	текстиль

Виды полимеров	Обозначе- ние	Плотность, г/см ³	Изделия и применение
полиметилмета- крилат / плексиглас	PMMA	1.19-1.24	линзы, аквариумы, иллюминаторы субма- рин и самолетов, остекление, рассеиватели света, фары, противоударные стёкла, краска и т.д.
поливинилацетат	PVA	1.17–1.20 1.25–1.36	клей ПВА, водоэмульсионные и акриловые краски, термоплавкие клеи, герметики, от- делка тканей, пластмассовая древесина, пластик для 3D-печати, чернила
поливинилхлорид	PVC	$1.16-1.58 \\ 1.16-1.41 \\ 1.4 \\ 1.30-1.58 \\ 1.38 \\ (*1.3-1.7)$	автомобильные чехлы, занавески для душа, плащи, бутылки, козырьки, оконные рамы, профили, напольное и стеновое покрытие, трубы, изоляция, шланги, надувные бассей- ны и т.д.
полиметилакрилат	PMA	1.17-1.20	кожаная отделка и текстиль
полиакрилаты	РАК	1.22-1.41	лакокрасочные материалы, клеи, покрытия, листы, плёнки, протезы зубов, связующие для слоистых пластиков, конструкционные материалы и др.
поликарбонат	РС	1.2	насадки на оборудование, уличное освеще- ние, защитные козырьки, задние фонари автомобилей, детские бутылочки, домаш- нюю утварь, световые фонари и крыши те- плиц, соляриев и веранд; линзы в очках
полиуретаны	PUR. PU	1.2 1.17–1.28	пенообразующие и теплоизоляционные пены, покрытия, печатные ролики, шины, прокладки, бамперы, изоляция холодиль- ников, губки, подушки для мебели, спаса- тельные жилеты и т.д.
фенолформальде- гидная смола (Фе- нольная смола)	PF	1.24-1.32	тормозные колодки, синтетические клеи, лаки, герметики, выключатели, тормозные накладки, подшипники, шары для бильярда
алкид	Alkyd	1.24-2.10	покрытия, наполнитель
полиэстер	PES, PEST	1.24-2.3 1.01-1.46 1.39-1.44	текстиль

Виды полимеров	Обозначе- ние	Плотность, г/см ³	Сть, Изделия и применение	
полиэтилентереф- талат (термопла- стичный полиэстер)	PET	$1.37 \\ 1.37 - 1.45 \\ 1.38 - 1.41 \\ 1.39 \\ 1.41 \\ 1.29 - 1.40$	бутылки для напитков, плёнка, упаковка, пакеты, банки, наполнители для подушек и спальных мешков, волокна, ремни, обвязка, снаряжение, ткани, текстиль и т.д.	
ацетат целлюлозы (ацетилцеллюлоза)	CA	1.32	сигаретные фильтры, плёнка аудио- и виде- окассет	
акрил-нитрил-бута- диен-каучук (бута- диен-нитрильный каучук)/ резина	NBR	1.32	маслобензостойкие резиновые технологи- ческие изделия: рукавы, прокладки, саль- ники, бензотара, обкладки валков и т.д., применяемых в автомобильной, нефтяной, полиграфической и др. промышленности	
термопластичный полиэфирный по- либутилентереф- талат	PBT	1.30-1.38	волокна в зубных щётках, клавиши клави- атуры, изоляторы в электротехнической и электронной промышленности	
полиоксиметилен (полиацеталь)	РОМ	1.41–1.61 1.41–1.42	механические шестерни, скользящие и на- правляющие элементы; изоляторы, шпуль- ки, соединители, детали для электронных устройств; игрушки; молнии в одежде	
хлорсульфирован- ный полиэтилен синтетический кау- чук (резина)	CSPE	1.43	уплотнительные кольца, кровельный мате- риал, трубы, футеровка резервуаров, защит- ные слои, резиновые прокладки, подошвы для обуви, садовые шланги	
углепластик (кар- бон, карбонопла- стик)	Carbon	1.45-2.00	ракетно-космическая и авиатехника, судо- и автомобилестроение (бамперы, пороги, двери, крышки капотов), мотоциклы, мед- техника, протезирование, спортивный ин- вентарь (роликовые коньки, велосипеды, клюшки, лыжи и т.д.), вёсла, рыболовные снасти, штативы, бытовая техника, супина- торы, струны и т.д.	
целлофан	Cellophane	1.5-1.52	пакеты, товарная упаковка	
вискоза ⁶	Rayon	1.5-1.52	сигаретные фильтры, средства личной ги- гиены, одежда	
терефталевая кис- лота	TPA	1.51	производство промышленных полиэфиров, волокон, пищевых контейнеров, бутылок для напитков, плёнка для фото, видео, ау- диозаписей и фотографий	

Таблица 1.1.П (окончание)

Виды полимеров	Обозначе- ние	Плотность, г/см ³	Изделия и применение
политетрафторэти- лен / тефлон	PTFE	2.1-2.3	покрытия, кабели, подшипники, шестерни, сальники, элементы конструкций, покры- тие на кастрюлях и сковородках, медицин- ские импланты, крепления, протезы, сред- ства личной гигиены и т.д.
поливинилиденф- торид (флюорокар- бон, фторуглерод)	PVDF	1.77–2.2	лески, мембраны, гибкие трубопроводы, покрытия, промышленные детали в хими- ческой, ядерной промышленности, элек- тротехнике, автомобилестроении, фарма- цевтике и т.д.

Примечание: Различные диапазоны плотностей указаны в соответствии с данными, приведёнными в различных публикациях (подробности см. [Chubarenko et al., 2016]);

вода в Балтийском море имеет удельную плотность 1.006–1.015 г/см³; песок – 2.6–2.7 г/см³; балтийский янтарь 1.05–1.09 г/см³; плотность биообрастающего материала 1.5 г/см³ [Chubarenko et al., 2016].

* Удельная плотность с добавками (г/см³);

^а натуральный материал, но из-за добавок некоторые исследования учитывают как антропогенный полимер;

⁶ искусственный полимер, состоящий из природного полимера целлюлозы.

ПРИЛОЖЕНИЕ К ЧАСТИ V

Таблица 13.1П

Пробоотбор воды с поверхности и из водного столба

Район	Слой; глубина, м	Метод отбора	Характеристики пробоотбора и пробоотборника	Объём, л или м ³	Источни- ки
СВ Тихого океана	На глубине 4.5 м от по- верхности	Система забора забортной воды	Расходомер, откачка 10–20 мин; фильтр 5 мм и каскад сит с ячеёй 250, 125, 62.5 мкм	Нет	[Desforges et al., 2014]
Балтийское море	Все слои (от поверхно- сти до дна) до 110 м	PLEX (PLastic EXplorer)	Пропускная фильтрующая установка (см. схему)	2-3 м ³	[Zobkov et al., 2019]
Озеро Тол- ленсе (Гер- мания)	Поверхност- ный слой: (1) нет; (2) 5 см	(1) Манта- трал; (2) погружной насос	 (1) расстояние 1334±186 м, скорость 5.3±0.3 км/ч, сетка 300 мкм; (2) сита 63–300 мкм, максимальная производительность 4.8 м³/ч 	(1) 500, 1000, 3000 л; (2) от 28 л	[Tamminga et al., 2019]
Балтийское море	 (1) Подпо- верхност- ный слой, внутри столба воды, придонный (до 217.5 м); (2) поверх- ностный 	 (1) Бато- метры Нискина 10 л и 30 л в розетте (MWS 12 Slimline); (2) ведро (PE) 	Объём 10 л, 30 л; слив на палубе через металличе- скую/пластиковую ворон- ку с фильтром 174 мкм	10 л	[Bagaev et al., 2017, 2018]
Берингово и Чукотское море; СЗ Тихого оке- ана	Поверхност- ный слой	Манта- трал	Буксировка 20 мин (ско- рость 3 узла); расходомер; горловина 0.95×0.45 м (ширина×высота), сетка 330 мкм, длина 3 м	Нет	[Mu et al., 2019a]

Район	Слой; глубина, м	Метод отбора	Характеристики пробоотбора и пробоотборника	Объём, л или м ³	Источни- ки
Антаркти- ческая кру- госветная экспедиция, Средизем- ное море	(1) Поверх- ностный слой; (2) на глубине 5 м от поверх- ности	(1) Метал- лическое ведро; (2) система забора забортной воды	(1) 12 л или 15 л (верёвка из сизаля) – с носа кора- бля при скорости 2–3 узла и до 15 узлов (слив воды в контейнеры 10–20 л); (2) нет	(1) 12 л или 15 л; (2) Нет	[Ryan et al., 2020]
Северный Ледовитый океан (к Ю и ЮЗ от Шпи- цбергена)	(1) Поверх- ностный слой 10–16 см; (2) на глубине 6 м от поверх- ности	(1) Манта- трал; (2) система забора забортной воды	(1) Буксировка 20 мин (скорость 1.2 узла), рас- ходомер (Hydrobios), гор- ловина 0.61×0.16 м (ши- рина×высота), сетка 330 мкм, длина 3 м; (2) насос с магнитным приводом IWAKI (2,2 кВт, вакуум 2 бар), расходомер	(1) Нет; (2) 2 м ³	[Lusher et al., 2015]
Индийский океан, к СЗ от Австра- лии	(1) Поверх- ностный слой; (2) на глубине 5–10 м от поверхно- сти	(1) Ней- стонный трал на раме; (2) нейстон- ная кру- глая рама (для глу- бины)	Буксировка 10 мин (<4 узлов). (1) Ø74.5 см, вы- сота 30.0 см; (2) круглая рама (Ø62.5 см). Идентич- ные планктонные сетки: длина 254 см, 355 мкм из полиэстера (PES) с коэфф. живого сечения 50%, тол- щиной волокон 150 мкм	Нет	[Kroon et al., 2018]
Финский за- лив, север- ная часть Балтийско- го моря	Поверхност- ный слой 0–0.5 м	(1) Манта- трал, (2) погружной насос	(1) Буксировка 10 мин (скорость 2.5 узла), гор- ловина 0.61×0.16 м (ши- рина×высота), сетка 333 мкм; (2) насос с электро- приводом (см. описание схемы), фильтры 300 и 100 мкм (нейлон), расходомер	(1) Нет; (2) 2 м ³	[Setälä et al., 2016]
Балтий- ское море, восточное побережье Швеции	Отбор на зооплан- ктон вну- три столба воды: (1) с глубин: 29 м, 38 м и из 3 слоёв (30–0, 60–30 и 100-60 м); (2) поверх- ность 0–1 м	(1) Планк- тонная сеть WP-2; (2) 50-л бутыль	(1) Вертикальная букси- ровка, Ø57 см, сетка > 90 мкм, затворный меха- низм; (2) в повторяемости 5 раз	(1) Нет; (2) 50 л	[Gorokhova, 2015]

Район	Слой; глубина, м	Метод отбора	Характеристики пробоотбора и пробоотборника	Объём, л или м ³	Источни- ки
Североат- лантиче- ский круго- ворот	Поверхност- ный и под- поверхност- ный слои 0–5 м	Многоу- ровневый трал (вер- тикально 11 секций)	Буксировка горизонталь- ная, 11 секций на верти- кальной раме, 0.3×0.5 м (ширина×высота входного отверстия одной секции) с тралом из сетки 150 мкм (полиэстер), длина 2.1 м	Нет	[Reisser et al., 2015]
Арктика, у Шпицбер- гена	(1) Водная толща с: 1; 2; 3; 4; 5; 7; 30; 81; 82; 100, 951, 1000 м; (2) плавающий морской лёд	 Розетта с бато- метрами Нискина (8 л); (2) свободно плаваю- щий мор- ской лёд 	(1) Объём 8 л; (2) куски льда (40×20×20 см) – пря- мо с палубы: металличе- ский крюк и зелёная пла- стиковая корзина с белой верёвкой	(1) 1930 -4400 мл; (2) раста- явший лёд: 3130 мл, 3690 мл, 4020 мл	[von Friesen et al., 2020]
Арктиче- ские моря, Северный Ледовитый океан	Ледовый покров, па- ковый лёд	Трубкабур для буре- ния льда	Керны Ø 9 см	Нет	[Peeken et al., 2018]
Трансатлан- тическая экспедиция	На глубине 3 м от поверх- ности	Система забора забортной воды	Фильтр 300 мкм и фильтр 10 мкм (PA-6). Цикл за- качки 10±5 ч	Нет	[Lenz et al., 2015]
Южный океан	Водная тол- ща: ~ от 360 м до 1000 м	Нейстон- ная сеть	Вертикальная буксировка, горловина 75×75 см, сетка 0.35 мм, длина 3м	Нет	[Isobe et al., 2017]
Хиросим- ский залив	Поверхност- ный слой	Нейстон- ная сеть	Буксировка 10–15 мин, скорость 2–3 узла, расхо- домер, горловина 75×75 см, сетка 350 мкм, длина 3 м, поддерживающие буй- ки, сита 5.6 мм и 355 мкм	Нет	[Sagawa et al., 2018]
Балтийское море, архи- пелаг Юж- ный Фюн	 (1) Поверх- ностный слой; (2) подповерх- ностый слой: 0.5 м, 2 м, 5 м 	(1) Манта- трал; (2) интегри- рующий батометр (IWS, Hydro- bios) 5 л	 (1) Буксировка 20 мин 4.2 км/ч (макс. 5.95 км /ч) – 1146–1746 м; сетка 0.3 мм; (2) объём 5 л, слив через каскад сит 5 мм, 1 мм и 0.3 мм 	(1) Нет; (2) 5 л	[Tamminga et al., 2018]

Таблица 13.1П (окончание)

Район	Слой; глубина, м	Метод отбора	Характеристики пробоотбора и пробоотборника	Объём, л или м³	Источни- ки
Балтийское море, побе- режье Шве- ции	Поверхност- ный слой 0–0.5 м	Погруж- ной насос	Насос с электроприводом (см. описание схемы), рас- ходомер, фильтры 300 и 10 мкм (нейлон)	2 м ³	[Magnus- son, Norén, 2011]
Балтийское море, Сток- гольмский архипелаг	Поверхност- ный слой 0–0.5 м	Манта- трал	Буксировка 12–60 мин (скорость 2–3 узла), гор- ловина 0.61×0.16 м (ши- рина×высота), сетка 335 мкм, длина сети 4м, сбор- ный мешок 30×10 см	Нет	[Gewert et al., 2017]
Скаггерак (Швеция)	Поверхност- ный слой: (1) 0.1–1.5 м; (2) 0.1– 0.5 м	(1) Насос погружной электри- ческий, в корпусе с краном, (2) насос Normectec AB (мо- дель SMHI)	Электронный расходомер (Flow X3); (1) Фильтр 300 мкм; (2) фильтр 10 мкм	(1) 15 л; (2) 2.5 л	[Norén et al., 2014]
Острова Чонгминг в устье Янцзы (Китай)	Поверхност- ный слой, 5 см	Центро- бежный насос, сое- динённый с низом верти- кального, открытого сверху металли- ческого цилиндра	Закачка воды с расходом 0.2 л/с. Сверху цилиндра (Ø7см, H=15 см, V=575 мл) фильтр с ячейкой ~ 1 см, и поперек середины цилиндра металлический фильтр 300 мкм	100 л	[Li. et al., 2020]
Португаль- ские при- брежные воды	 (1) и (2) Поверхностный слой 0-0.2 м; (3) на глубине 25 м 	 (1) План- ктонная сеть WP-2; (2) ней- стонная сеть; (3) реги- стратор планктона Pro-LHPR 	Горизонтальная букси- ровка: (1) 3 мин (скорость ~1.5 узла), горловина Ø 0.58 м, сетка 180 мкм; (2) 3 мин (скорость ~1.5 узла), горловина прямоугольная 0.2×1 м, сетка 280 мкм; (3) 30 мин (скорость ~4 узла), горловина Ø 0.42 м, сетка 335 мкм	Нет	[Frias et al., 2014]

Таблица 13.2П

Пробоотбор пляжевых отложений

Район	Зона от- бора, тип осадка	Метод отбора	Толщи- на слоя, см	Площадь отбора, м ²	Масса об- разца, кг; объём, л	Источники
Побережье ЮВ Балтики (Калинин- градская обл.)	Штормовой заплеск; песок	Деревянная пробоотборная рамка и метал- лический совок	2 см	0.15 м²	~3 л	[Esiukova, 2017]
Побережье Германии и Литвы, Бал- тийское море	3 зоны; верхний пляж (у дюн), средний участок, приливная зона; песок	(1) Пробоот- борная рамка, сито (ячейка 2 мм); (2) грабли (ячейка 2 мм), полоса 0.5 м, сегмент 5 м, по ширине пляжа, повторы	(1) 3 см; (2) 5 см	(1) 1 м ² ; (2) сег- мент 2.5 м	(1) ~30 л; (2) с сегмента ~125 л	[Haseler et al., 2018]
Побережье Хиросимско- го залива	Линия высокого прилива (заплеска); песок	Пробоотборная рамка 40×40×2 см, 6 пляжей по 5 точек	1 см	0.16 м²	~1.6 л	[Sagawa et al., 2018]
Остров Нор- дерней, у побережья Северного моря	Линия высокого прилива (заплеска) у дюн; песок	Металлический совок	2 см	Нет	4 и 1.9 кг	[Fries et al., 2013]
Побережье Бохайского моря	Вдоль бе- рега между линиями прилива и отлива 50-м разрез; пе- сок	Металлическое кольцо Ø25 см высотой 2 см: (1) верхние 2 см, 5 точек; (2) до 20 см, 5 то- чек	(1) 2 см; (2) 20 см	0.049 m ²	(1) 600– 800 г, (2) нет	[Yu et al., 2016]
Побережье ЮВ Балтики (Калинин- градская обл.)	3 пляжа: поверх- ность, ямы, ступени, штормовые заплески; песок	(1) Металличе- ский цилиндр Ø15 см, H=8 см, 3 ямы и 4 точки у штормовых заплесков; (2) деревянная пробоотборная рамка 0.15 м ² , 6 точек на штор- мовых запле- сках	(1) по 8 см (ямы – по- слойно до глу- бины 48–143 см); (2) 2 см	(1) 0.018 м²; (2) 0.15 м²	(1) ~1.4 л; (2) ~3 л	[Chubarenko et al., 2018a]

Таблица 13.2П (окончание)

Район	Зона от- бора, тип осадка	Метод отбора	Толщи- на слоя, см	Площадь отбора, м ²	Масса об- разца, кг; объём, л	Источники
Балтийское море, остров Рюген	4 пляжа, 57 образцов, трансекты через 10 м, (единично 25 м); по 3 точки: (1) заплеск; (2) высокий заплеск (прилив); (3) берма; песок > 40%	Сборная рам- ка 25×25 см (квадрат ого- раживали ме- таллическими пластинами) и металлический совок	2–3 см	625 см²	~1.250- 1.875 л	[Hengstmann et al., 2018]
Перу, Лима	4 пляжа, трансек- ты: по 6 в приливной, и по 6 в супрали- торальной зоне; песок	Пробоотборная рамка 50×50 см и металличе- ский совок	1 см	0.25 м²	~2.5 л	[De-la-Torre et al., 2020]
Гавайи, пля- жи	2 пляжа, по 3 квадрата штормового заплеска; песок	Размеченный квадрат 1 м ² , совок, прово- лочные сита на деревянной раме (1×1 см и 3×3 мм), ванна с морской водой	5–10 см	1 м²	~50-100 л	[Young, Elliott, 2016]
Балтийское море, побе- режье Поль- ши	2 пляжа: 5 выборок до шторма и 5 выборок после; пе- сок	Металлическое кольцо Ø10 см, тарелка, совок	2.5 см	0.008 м²	~0.2 л	[Graca et al., 2017]

Таблица 13.3П

Район	Глубина, м; тип осадка	Метод отбора	Характерис- тики пробо- отборника	Масса, кг; объ- ём, л	Толщи- на слоя, см	Источни- ки
Жёлтое и Восточ- но-Китай- ское море	От 10 м до 115 м; пе- сок, ил, гли- на, пелиты	Бокс-корер	Нет	Нет	10 см	[Zhang et al., 2019]
Балтийское море	От 3 м до 215 м; галь- ка, песок, ил, пелиты, алевриты	Дночерпатель Ван Вина, Оке- ан-50, донный трал	Ван Вин (пло- щадь захвата 0.1 м ²), Оке- ан-50 (0.25 м ²), трал 200×100 мм	От 0.4 кг до 70 кг	5-7 см	[Esiukova et al., 2020b]
Арктика, пролив Фрама к западу от Шпицбер- гена	От 2342 м до 5570 м	Видеоуправля- емый много- контейнерный пробоотборник	8 трубок Ø100 мм	Нет	5 см	[Bergmann et al., 2017]
Централь- ный бас- сейн Аркти- ки	855-4353 м	Гравитацион- ные и поршне- вые пробоот- борники	Нет	Нет	Керн	[Kanhai et al., 2019]
Средизем- ное море	8–10 м* (рядом с зарослями водоросли <i>Posidonia</i> oceanica)	Трубка-пробо- отборник	Длина трубки 30 см, Ø 3.5 см	Нет	3.5 см	[Alomar et al., 2016]
Плимут Саунд, Ла- Манш	Нет	Многоконтей- нерный пробо- отборник	До 12 трубок Ø9.6 см, на глубину до 20–30 см	Нет	2 см из керна	[Coppock et al., 2017]
Хиросим- ский залив	18–35 м	Пробоотборник Смита-Макин- тайра	Дополнитель- но сита 5.6 мм и 355 мкм	~4.2 л	11 см	[Sagawa et al., 2018]
Токийский залив	5-7 м	Трубка-пробо- отборник	Акриловая труба (вну- тренний Ø11 см, длина 50 см)	Нет	30 см	[Matsugu- ma et al., 2017]

Пробоотбор донных отложений

Таблица 13.3П (окончание)

Район	Глубина, м; тип осадка	Метод отбора	Характерис- тики пробо- отборника	Масса, кг; объ- ём, л	Толщи- на слоя, см	Источни- ки
Балтийское море, у побережья Польши	(1) 11–18 м (4 станции, пески), (2) 70–106 м (2 станции, илы и гли- ны)	(1) Дночерпа- тель Ван Вина, (2) трубка-про- боотборник Ниемисте	Верх пробы 0–2.5 см сни- мали кольцом Ø10 см и пла- стиной; (2) Ø7 см (по 5 кер- нов)	Нет	Керны 0–2.5 см	[Graca et al., 2017]
Острова Чонгминг в устье Янцзы (Китай)	Нет (но с площади 1 м ² русла реки)	Трубка-пробо- отборник	Нет	600-800 г (трижды)	5–10 см	[Li et al., 2020]
Река Свя- того Лав- рентия (Северная Америка)	5 участков (по 3 под-у- частка на каждом, по 2 пробы) и т.д.	Дночерпатель Петерсона (930 см ²) и малый дночерпатель Понара (225 см ²)	Площадь за- хвата: 930 см² и 225 см²	Нет	10–15 см	[Castañeda et al., 2014]

Пробоотбор биоты

Таблица 13.4П

Район	Тип биоты	Метод от- бора	Характе- ристики биоты	Методы экстрак- ции МП	Приборы для идентифика- ции МП	Источни- ки
Озеро Тайху, Ки- тай	Двуствор- чатый азиатский моллюск (Corbicula flumine)	Донный зо- обентосный трал	Нет	H ₂ O ₂ окис- ление мяг- ких тканей	Стереомикро- скоп, µ-FTIR, SEM-EDS	[Su et al., 2016]
Атлантиче- ский океан и Среди- земное море (6 пляжей)	Кольча- тые черви Saccocirrus	Вручную	В доп. мате- риалах	Нет	Стереомикро- скоп, ATR-FTIR	[Gusmão et al., 2016]
СВ часть Тихого океана	Зооплан- ктон Calanoid copepod (Neocalanus cristatus) и эвфаузииды (Euphausia pacifia)	Круглые зо- опланктон- ные сети (<i>Bongo nets</i>)	Копеподы (27.9±15.8 шт./м ³), эв- фаузииды (1.3±0.6 шт./ м ³)	НСІ: НNO ₃ (1:1 по объёму) и НСІ: H ₂ O ₂ (1:1 по объёму) окисление всего объ- екта	Стереомикро- скоп	[Desfor- ges et al., 2015]
Западное побережье Швеции	Рыба, Ко- ричневая форель (Salmo trutta)	Электроу- дочка (элек- троотлов)	Нет	Протеи- наза-К \rightarrow окисление H_2O_2 ЖКТ	Стереомикро- скоп, FTIR	[Karlsson et al., 2017]
Южная часть Се- верного моря и Ла- Манш	Коричневые креветки (Crangon Crangon)	Креветоч- ный трал шириной 8 м или 4 м, сетка с ячейкой 22 мм	Размер 40.6–55 мм; живой вес 0.74–2.53 г	HNO ₃ : HClO ₄ (4:1 по объёму) окисление всего объ- екта	Стереомикро- скоп	[Devriese et al., 2015]
Китайские прибреж- ные воды (фермы и море)	Двустворча- тые моллю- ски	Ручной сбор	Размер от 2.62±0.21 см до 8.92±0.23 см; вес от 5.66±1.40 г до 68.87±0.79 г	H ₂ O ₂ (30%) окисление мягких тканей	Стереомикро- скоп, µ-FTIR	[Li et al., 2015]

Таблица 14.1П

Методы консервации и хранения проб

Район	Тип осадка	Консервация и хранение	Источни- ки
СВ Тихого океана	Вода с глу- бины 4.5 м	Маркированные стеклянные флаконы объёмом 20 мл и хранят в холодильнике с 5–10% HCl при 4°C	[Desforges et al., 2014]
Озеро Тол- ленсе (Гер- мания)	Вода, по- верхност- ный слой	(1) Из концентратора манта-трала → в тёмные сте- клянные банки (через промыв водой Milli-K), фик- сация 10 мл HCl (37%) → хранения в холодильни- ке; (2) из сит насоса → в тёмные стеклянные банки (через промыв водой Milli-K) → фиксация 1 мл HCl (37%,) → хранения в холодильнике	[Tamminga et al., 2019]
Берингово и Чукотское море; СЗ Тихого оке- ана	Вода, по- верхност- ный слой	Из концентратора манта-трала → промыли дистил- лированной водой → каждый образец переносили в колбу 250 мл → хранили в формалине (конечная концентрация 4%) → пролив образца через сталь- ное сито 0.3 мм → перенос во взвешенный стеклян- ный стакан 500 мл → сушка в печи (60°С) 24 ч. После окисления / сепарации → фильтры (поры 0.7 мкм, Ø47 мм) в чашках Петри, накрывали → хранение в холодильнике (-20°С)	[Mu et al., 2019a]
Жёлтое и Восточ- но-Китай- ское море	Донные отложения	Из бокс-корера → в бутыли HDPE (перед использо- ванием бутыли промыты водой Milli-Q и хранение в коробках) → хранили при комнатной температуре → чистые ложки из нержавеющей стали для отбора образцов → сушка (70°C) 24 ч до постоянного веса → отбор по 100 г для анализа в стеклянные стаканы	[Zhang et al., 2019]
Арктика, пролив Фрама к западу от Шпицбер- гена	Донные отложения	Верхние 5 см (3–6 кернов) нарезаны металлическим шпателем → заморожены в оловянной фольге → осадки всех кернов каждой станции разморажива- ли → объединяли → гомогенизировали → взвеши- вали (3 подвыборки из каждого образца) → сушили (60°C) → взвешивали. → После экстракции (MPSS) → очистка (ультразвуковая ванна 1–5 мин) → хра- нение МП в стеклянных колбах в воде Milli-Q	[Bergmann et al., 2017]
Северный Ледовитый океан (к Ю и ЮЗ от Шпицбер- гена)	Вода, по- верхност- ный слой и с глубины 6 м	(1) Из концентратора манта-трала → промыв на сито (200 мкм) → образец в большую ёмкость → хра- нили в формалине (4%) → если много зоопланктона, то сепарация МП 24 ч (см. методику); (2) из насоса → на сито из нержавеющей стали (250 мкм) → ча- стицы на сите ресуспендировали (чистой водой) → вакуумная фильтрация на фильтры (GF/C Ø47 мм) → фильтры складывали → в пробирки Эппендорфа → маркировали → хранили в холодильнике (-20°C)	[Lusher et al., 2015]

Район	Тип осадка	Консервация и хранение	Источни- ки
Индийский океан, к СЗ от Австра- лии	Вода, по- верхностный слой и с глу- бины 5–10 м	Из концентратора → материал фильтровали через сито (350 мкм) → смывали во флаконы (50 мл из PP с завинчивающейся крышкой из HDPE → хра- нили в этаноле (70%) (EtOH с отфильтрованной (5 мкм) опресненной морской водой) → после рейса (8 дней) образцы разбавляли отфильтрованной (5 мкм) опресненной морской водой до <24% EtOH → транспортировка в лабораторию. (Хранение в 70% EtOH в течение 7 дней не влияет на размер, форму, цвет или полимер МП (Courtene-Jones et al., 2017))	[Kroon et al., 2018]
Финский залив, северная часть Бал- тийского моря	Вода, по- верхност- ный слой 0-0.5 м	Манта-трал обмыт морской водой → из концентра- тора смыв в чистую банку → крупные органические частицы удалены вручную (пинцетом) → и промы- ты над банкой → банка закрыта крышкой → кон- центрирование образца (фильтрация через фильтр 300 мкм, нейлон) → каждый фильтр в чистую чашку Петри → сушка в печи до сухого состояния (60°С)	[Setälä et al., 2016]
Балтий- ское море, восточное побережье Швеции	Вода, по- верхностный слой 0–1 м и из столба воды вплоть до глубины 100 м	Консервация каждого образца в 4% буферизован- ном формальдегиде	[Gorokhova, 2015]
Арктика, у Шпицбер- гена	Плавающий морской лёд и водная толща до 1000 м	Вода → вакуумная фильтрация на фильтры (10 мкм, мембраны поликарбонатные Nucleopore) и фильтр стекловолоконный (GF/F, 0.7 мкм) снизу → промыв фильтров 50 мл воды Milli-Q (0.22 мкм, Millipore) → чистые и запечатанные чашки Петри (Ø47 мм, полистирол, стерилизовано гамма-излучением) → хранение в темноте	[von Friesen et al., 2020]
Арктиче- ские моря, Северный Ледовитый океан	Ледовый покров, па- ковый лёд	Керны выпилены — перенесены в пакеты (плёнка-ру- кав LDPE) — хранение (-20°С) — керн чистят теркой — моют MilliQ — распиливают медицинской пилой — взвешивают каждый горизонт (10–35 см) — плавят в стеклянных банках (при комнатной температуре) — концентрирование на фильтрах Anodisc (Ø47 мм, 0.2 мкм) — обработка образцов $H_2O_2(30\%, $ отфильтро- вано 0.2 мкм) — фильтрация талой воды — налить на фильтр $H_2O_2(40 \text{ мл})$ — выдержка при комнатной температуре (ночь) — слив H_2O_2 — промыв фильтров (750 мл воды MilliQ) — промыв фильтровальной во- ронки этанолом (30%, отфильтровано 0.2 мкм) для удаления прилипшего материала (\downarrow поверхностного натяжения) — фильтры в стеклянные чашки Петри — сушка (30–40°С) в сушильном шкафу (в течение ночи)	[Peeken et al., 2018]

Таблица 14.1П (окончание)

Район	Тип осадка	Консервация и хранение	Источни- ки
Централь- ный бас- сейн Ар- ктики	Донные отложения, 855–4353 м	Керны разделены в продольном направлении → за- вернуты в плёнку (PE) → доставлены в лабораторию → очистка половины керна (скребком из PP) → ви- зуальное описание литостратиграфических свойств → измерения предела прочности, pH осадка и отбор образцов для палеомагнитных измерений → отбор 10 см ³ осадка из верхних 2 см рабочей половины каждого керна лопаткой (PP) → образцы донных отложений в чистые маркированные пакеты (PE) → хранение в морозильной камере (-20°C) → раз- морозка донных отложений → в закрытые лотки из алюминиевой фольги → сушка в печи (60°C) (~96 ч)	[Kanhai et al., 2019]
Острова Чонгминг в устье Янц- зы (Китай)	Донные отложения	Керны → в пакеты из алюминиевой фольги и гомо- генизировали → сушили при 75° С (72 ч) до посто- янного веса.	[Li et al., 2020]

Таблица 14.2П

Методы контроля качества

Район	Тип осадка	Контроль качества	Источники
Озеро Тол- ленсе (Гер- мания)	Вода, поверх- ностный слой	Укрывались образцы. Использовались только хлопковые лабораторные халаты. Лаборатория была очищена перед каждым этапом анализа (очиститель воздуха (Philips, AC3256)). Исполь- зовалась вода Milli-Q. Контрольные холостые прогоны и пробы во время лабораторных ана- лизов и процессов обработки. Учёт загрязнений при холостых пробах в конечных результатах (вычитание)	[Tamminga et al., 2019]
Берингово и Чукотское море; СЗ Ти- хого океана	Вода, поверх- ностный слой	Перед началом траления манта-трала сеть сна- ружи обмывали природной морской водой, а воду в конце трала собирали в концентратор в виде холостой пробы. В лаборатории: экспо- зиция чистых чашек Петри с фильтровальной бумагой – контроль внешнего загрязнения при фильтрации воды. Дистиллированную воду пропускали через чистые фильтры (поры 0.7 мкм, Ø47 мм) для определения потенциально- го загрязнения водой при контакте с образцом. Применялось стеклянное и металлическое обо- рудование. Все приборы промывались дистил- лированной водой перед использованием. Кон- трольные холостые прогоны во время лабора- торных анализов и процессов обработки.	[Mu et al., 2019a]
Жёлтое и Восточ- но-Китай- ское море	Донные отло- жения	Использовалась одежда из хлопка и перчатки без полимеров. Все инструменты промывались водой Milli-Q и высушивались перед экспери- ментами. Использование приборов и оборудо- вания исключено, где только возможно. Холо- стые прогоны. Проверка на фоновое загрязне- ние (воздух, одежда, инструменты для отбора проб, сосуды и т.д.). Экспозиция на загрязне- ние: на 2, 5 и 10 недель на весь курс лаборатор- ных работ. Весь процесс экстракции – в чистом вытяжном шкафу. Контроль загрязнения от фильтров из нитроцеллюлозы.	[Zhang et al., 2019]

Район	Тип осадка	Контроль качества	Источники
Северный Ледовитый океан (к Ю и ЮЗ от Шпиц- бергена)	Вода, поверх- ностный слой и с глубины 6 м	Все стеклянные сосуды промывали кислотой и предварительно отфильтрованной морской во- дой (до и после использования). Все расходные материалы были взяты непосредственно из упаковки и считались стерильными. Укрывали промытые отфильтрованной водой образцы и оборудование. Перед использованием – анализ фильтров на загрязнение. Контрольные холо- стые прогоны и пробы во время лабораторных анализов и процессов обработки. После вакуум- ной фильтрации на фильтрах GF/C – анализ на загрязнение под стереомикроскопом. Всегда использовались средства индивидуальной за- щиты, лабораторные халаты и перчатки.	[Lusher et al., 2015]
Финский залив, се- верная часть Балтийского моря	Вода, поверх- ностный слой 0–0.5 м	На манта-трале не было холостых проб. Для насоса: между отбором проб на палубе ко- рабля насос и входное отверстие фильтра было закрыто крышкой. Новые перчатки (розовая силиконовая резина); пинцет из нержавеющей стали (для удаления фильтра) хранили в про- бирке объёмом 100 мл между отборами. 3 холо- стые пробы. Объём воды, отобранный в контро- ле: 139 л и 10 л.	[Setälä et al., 2016]
Арктика, у Шпицбер- гена	Плавающий морской лёд и водная толща до 1000 м	 Придонные образцы воды – не ближе 10 м до дна. Сборные контейнеры (белые пластиковые канистры, 4 л), крышки и трубки предваритель- но промыты отфильтрованной морской водой (GF/F, 0.7 мкм), последующая промывка (триж- ды) водой образца. При фильтрации открытые поверхности воды (в металлической воронке) и другое оборудова- ние покрыты новой алюминиевой фольгой. Куски льда сразу же помещали в предвари- тельно промытые (три раза, фильтрованной морской водой, GF/F, 0.7 мкм) в пластиковые ведра (белого и тёмно-синего цвета) и оставля- ли для оттаивания, покрытые чистой алюмини- евой фольгой. 	[von Friesen et al., 2020]

Таблица 14.2П (окончание)

Район	Тип осадка	Контроль качества	Источники
Арктические моря, Север- ный Ледови- тый океан	Ледовый покров, пако- вый лёд	Чистая камера/шкаф для обработки. Нитри- ловые перчатки. Для холостых тестов: керны искусственного льда изготавливали путём за- мораживания воды MilliQ в стальном стакане (1 день). Потом керны перекладывали в пакет для транспортировки и хранили в морозильной камере (3 дня). Каждый день керны катали для имитации переноса и затем обрабатывали так же, как и образцы керна морского льда. Поверх- ность ледяного керна зачищают стальной тер- кой и промывают 1 л MilliQ для удаления при- липших частиц.	[Peeken et al., 2018]
Централь- ный бассейн Арктики	Донные отло- жения	Ведется учёт всех пластиковых материалов, которые контактировали с образцами донных отложений во время сбора и обработки. Но на борту судна не проводилось тестирование на воздушное загрязнение. В лаборатории: экспо- зиция фильтровальной бумаги в чашках Петри во время обработки донных отложений, и холо- стые прогоны без них. Лабораторные халаты и перчатки во время обработки образца, промы- вание всех стеклянных стаканов и колб раство- ром азотной кислоты (6%) и очищенной водой.	[Kanhai et al., 2019]

Таблица 14.3П

Приборы и материалы для экстракции (примеры)

Район	Тип пробы	Оборудование	Источники
Арктика, пролив Фра- ма к западу от Шпицбер- гена	Донные отло- жения	Мюнхенский сепаратор для извлечения пла- стиковых частиц из осадков (Munich Plastic Sediment Separator, MPSS) со стальным ро- тором и шаровым клапаном, $\operatorname{ZnCl}_2(1.7-1.8$ г/см ³), картриджные фильтры (из нержаве- ющей стали толщиной 10 мкм и из PP тол- щиной 1 мкм), вода Milli-Q, стеклянная бу- тыль со стеклянным колпачком; вакуумная фильтровальная установка, стальной фильтр 500 мкм, реагент Фентона (FeSO ₄ в сочета- нии с H ₂ O ₂), этанол (30%), фильтр 20 мкм из нержавеющей стали, ультразвуковая ванна (максимум 1–5 минут; 215 Вт), стеклянные колбы и стаканы, водяная баня	[Bergmann et al., 2017]
Побережье ЮВ Балтики (Калинин- градская обл.)	Песок с по- верхности пляжа	Каскад сит (5 мм, 1 мм, 0.5 мм), весы, сте- клянные стаканы 600 мл, стеклянные ворон- ки, дистиллированная вода, металлическая ложка, фольга, стеклянные палочки, ZnCl ₂ (1.6 г/см ³), водяная баня, H ₂ O ₂ (30 %)+Fe(II), HCl, сепаратор, металлические зажимы, фильтры 174 мкм, чашки Петри	[Esiukova, 2017]
Берингово и Чукотское море; СЗ Ти- хого океана	Вода, поверх- ностный слой	Стальное сито 0.3 мм, стеклянные ворон- ки, разделитель (стеклянная воронка), ди- стиллированная вода, стеклянные стаканы (50мл, 500 мл), чашки Петри, фильтры (поры 0.7 мкм, Ø47 мм), H_2O_2 (30 %)+0.05M Fe(II), раствор NaCl (300 г/л), нагреватель	[Mu et al., 2019a] (подобно мето- дике [Zhang et al., 2017])
Жёлтое и Восточ- но-Китай- ское море	Донные отло- жения	Дистиллированная вода Milli-Q, стеклянные стаканы, стеклянные палочки, чашки Петри, фильтры (поры 8 мкм, Ø47 мм), вакуумный насос, алюминиевые крышки, NaI (1.6 г/см ³), H ₂ O ₂ (30 %), нагреватель	[Zhang et al., 2019]
Антаркти- ческая кру- госветная экспедиция, Средиземное море	Вода, поверх- ностный слой и на глубине 5 м	Нейлоновые сетчатые фильтры (20–63 мкм), вакуумный насос, микростекловолоконные фильтры (поры 0.7 мкм, Ø47 мм), конверты из фольги, стеклянные чашки Петри, сверхо- чищенная вода Milli-Q (Merck)	[Ryan et al., 2020]
Индийский океан, к СЗ от Австралии	Вода, поверх- ностный слой и с глубины 5–10 м	Концентрированный соляной раствор (1.2 г/ см ³ NaCl, очистка воды методом обратного осмоса, фильтры <0.01 мм), колба Эрленмей- ера, плёнка Parafilm M®, сетка-фильтр 350 мкм, чашки Петри, 50 мл флаконы, этанол (70%) (EtOH)	[Kroon et al., 2018]

Таблица 14.3П (окончание)

Район	Тип пробы	Оборудование	Источники
Арктические	Ледовый пок-	Чистая камера/шкаф, вода Milli-Q, стальные	[Peeken et al.,
моря, Север-	ров, паковый	стаканы для заморозки, пакеты для транс-	2018]
ный Ледови-	лёд	портировки, морозильная камера, стальная	
тый океан		тёрка, медицинская пила, мембраны неорга-	
		нические (Anodisc, Ø47 мм, 0.2 мкм), H ₂ O ₂ (35	
		%), этанол (30%), фильтровальные воронки,	
		сушильный шкаф, стеклянные чашки Петри	
Централь-	Донные отло-	Весы, стеклянные стаканы, Na ₂ WO ₄ *2H ₂ O	[Kanhai et al.,
ный бассейн	жения	(40%), 1.4 г/ см ³ , пипетка, вакуумная филь-	2019]
Арктики		тровальная установка, стекловолоконная	
		фильтровальная бумага (GF/C, Ø47 мм, 1.2	
		мкм), воронка Бюхнера, колба Эрленмейера,	
		очищенная вода, чашки Петри	

Таблица 14.4П

Основные этапы экстракции (просеивание, плотностное разделение, фильтрование, очистка проб от органического материала и т.д.)

Район	Тип про- бы	Просеива- ние (ко- личество сит; раз- мер ячеи)	Плотностное разделе- ние (методика; р _{раствора})	Очистка проб от органиче- ского материала	Фильтры (ха- рактеристики)	Источни- ки
Арктика, пролив Фрама к западу от Шпицбер- гена	Донные отложе- ния	Нет	Мюнхенский сепаратор для извлечения пласти- ковых частиц из осадков (<i>Munich Plastic Sediment</i> <i>Separator – MPSS</i>), ZnCl ₂ (1.7–1.8 г/см ³), скорость вращения 12 об/мин, время работы 35–60 мин, отстаивание и т.д.	Реагент Фентона (FeSO ₄ в сочетании с H_2O_2): 7.2 мМ раствор FeSO ₄ (pH <5) (FeSO ₄ (1 г) + Milli-Q (50 мл). Образец фильтровали на стальной фильтр (20 мкм) \rightarrow в стакан на водяной бане (20°С) \rightarrow добавляли 10 мл раствора FeSO ₄ \rightarrow медленно добавляли 20 мл H_2O_2 (30%) \rightarrow через 15 мин фильтр промывали \rightarrow очистка в ультразвуковой ванне (1–5 мин; 215 Вт)	Стальной фильтр 500 мкм; 20 мкм (сталь)	[Bergmann et al., 2017]
Балтийское море	Донные отложе- ния	Каскад 3 сит (333; 174; 174 мкм)	Модификация метода NOAA: 400 г образца с ARP (PET) в стеклянном ста- кане в растворе ZnCl ₂ (1.6 г/см ³), перемеши- вали ~10 мин стальной ложкой, отстаивание; слив; повторные итера- ции	По методу NOAA: H ₂ O ₂ (30 %)+Fe(II), водяная баня 75°С, при необходимости добавить H ₂ O ₂ (30 %), при необходи- мости добавить HCl (4.5%), отстаивание 15–24 ч, слив на фильтры, фильтры промыть дистиллированной водой	Ситовая ткань (РА), 174 мкм	[Esiukova et al., 2020b]
Жёлтое и Восточ- но-Китай- ское море	Донные отложе- ния	Нет	NaI (1.6 г/см³), переме- шивание (2 мин)	150 мл H ₂ O ₂ (30 %) на каждый образец (100 г) (модификация метода [Thompson et al., 2004])	8 мкм; Ø47 мм	[Zhang et al., 2019]

Приложение к части V

					, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
Район	Тип про- бы	Просеива- ние (ко- личество сит; раз- мер ячеи)	Плотностное разделе- ние (методика; р _{раствора})	Очистка проб от органиче- ского материала	Фильтры (ха- рактеристики)	Источни- ки
Цент- ральный бассейн Ар- ктики	Донные отложе- ния	Нет	Na ₂ WO ₄ • 2H ₂ O, 40%, 1.4 г/см ³ , 105 мл в стакан, встряхивали ~1 мин, оседание осадков и т.д.	Нет	1.2 мкм; Ø47 мм	[Kanhai et al., 2019] (cm. [Frias et al., 2018; Pagter et al., 2018])
Острова Чонгминг в устье Ян- цзы (Китай)	Донные отложе- ния	Нет	200 г сухого осадка в стеклянный стакан (1 л) +500 мл NaCl (1.20 г/ см ³). Перемешивание вручную (2 мин), отста- ивание (2 ч), декантиро- вание в стакан V=150 мл	20 мл 30% Н₂О₂ при 65°С в те- чение 24 ч → вакуумная филь- трация	75 мкм (нейлон)	[Li et al., 2020]
Побережье ЮВ Балти- ки (Кали- нинград- ская обл.)	Песок с поверх- ности и тела пля- жа	(1) Каскад 3 сит (5; 1; 0.5 мм); (2) каскад 4 сит (5; 2; 1; 0.5 мм)	Модификация метода NOAA: 400 г образца с ARP (PET) в стеклянном ста- кане в растворе ZnCl ₂ (1.6 г/см ³), перемеши- вали ~10 мин стальной ложкой, отстаивание; слив; повторные итера- ции	По методу NOAA: H ₂ O ₂ (30 %)+Fe(II), водяная баня 75°С, при необходимости добавить H ₂ O ₂ (30%), при необходи- мости добавить HCl (4.5%), отстаивание 15–24 ч, слив на фильтры, фильтры промыть дистиллированной водой	Ситовая ткань (РА), 174 мкм	(1) [Esiuko- va, 2017]; (2) [Chuba- renko et al., 2018a]

Таблица 14.4П (проболжение)

Район	Тип про- бы	Просеива- ние (ко- личество сит; раз- мер ячеи)	Плотностное разделе- ние (методика; р _{раствора})	Очистка проб от органиче- ского материала	Фильтры (ха- рактеристики)	Источни- ки
Британская	Песок с	500 мкм,	В колбы Эрленмейера	До экстракции маслом: 50 г	Фильтр бороси-	[Crichton et
Колумбия	поверх-	1 мм,	(250 мл) добавить 50 г	(сухого веса) в 20 мл 2.5% сме-	ликатный,	al., 2017]
	ности	4.75мм	высушеных образцов	си промышленных ферментов	1 мкм	
	пляжа		(сушка при 50°С) для	462/20D в течение 60 ч при		
			экстракции: (1) маслом	45°С, остужали при комнатной		
			канолы, добавить ARP	температуре и добавляли 20 мл		
			(EPS, PVC, ABS, PA, PES)	30% H ₂ O ₂ , отстаивание 3 ч при		
			по 10 шт. Колбу враща-	комнатной температуре		
			ли, встряхивали 30 с,			
			отстаивали 2 мин и т.д.			
			Параллельно экстракция			
			(2) йодидом натрия, (3)			
			хлоридом кальция			
Берингово	Вода, по-	Нет	Раствор NaCl (300 г/л в	По методу NOAA: H_2O_2	Стальное сито	[Mu et al.,
и Чукотское	верхност-		дистиллированной воде)	(30%)+0.05М Fe(II), нагрев при	0.3 мм; 0.7 мкм;	2019a]
море; СЗ	ный слой			60°С 30 мин, повтор при не-	Ø47 мм	_
Тихого оке-				обходимости → промывка на		
ана				фильтре дистиллированной		
				водой		

Таблица 15.3.1П

Приборы и морфологические характеристики частиц, определённых методами визуализация и оптической и флуоресцентной микроскопии

Район	Тип пробы	Метод, прибор	Размерный ряд	Тип частиц	Цвет час- тиц	Вид пла- стика	Источники
СВ Тихого оке- ана	Вода с глу- бины 4.5 м	Визуально, микро- скоп (Zeiss stereo- scope, Discovery V8) подсчёт в 8 из 16 ква- дратов сетки 7.8×7.5 MM	<100 (62– 100), 100–500, 500–1000, >1000 (1000– 5000) мкм	2 катего- рии: волок- на/ ленты и фрагменты (т.е.: гранулы, плёнки, фраг- менты)	Синий, крас- ный, чёрный и фиолето- вый	Нет	[Desforges et al., 2014]
Острова Чонг- минг в устье Янцзы (Китай)	Донные отложения и поверх- ностные воды (5 см)	Визуально, стереоми- кроскоп Nikon SMZ25 (Nikon) + программ- ное обеспечение для обработки изобра- жений (NIS-Elements 4.60.00; Nikon)	75–300; 300–1000; 1000–2000; 2000–5000 мкм	Фрагменты, плёнки, во- локна, гра- нулы	8 цветов: бе- лый, синий, прозрачный, жёлтый, чёрный, красный, коричневый, зелёный	PE, PP, α-CE, PET, CA, PA, PB, PMMA, Cellophane, PU и др.	[Li et al., 2020]
Побережье ЮВ Балтики (Калининград- ская обл.)	Песок, пляж	Визуальный отбор, лупа, стереомикро- скоп Микромед MC2 Zoom Digital (40×), UV-лампа	0.5-5 мм (микро); 5- 25 мм (мезо); > 25 мм (макро)	Фрагменты, плёнки, во- локна, пелле- ты, гранулы, пенопласт	Нет	XPS/EPS	[Esiukova, 2017]
Озеро Толлен- се (Германия)	Вода, по- верхност- ный слой	Флуоресцентная ми- кроскопия (Zeiss) с набором фильтров TRITC HC (AHF), Adobe Photoshop CS5	>63-300 и >300-5000 мкм	Частицы, во- локна	Нет	PET, PP PE, PS, Nylon, PB	[Tamminga et al., 2019]

Приложение к части V

Таблица 15.3.1П (продолжение)

Район	Тип пробы	Метод, прибор	Размерный ряд	Тип частиц	Цвет час- тиц	Вид пла- стика	Источники
Балтийское море	От поверх- ности до дна	Визуальный отбор, лупа, стереомикро- скоп Микромед MC2 Zoom Digital (40×), UV-лампа	0.5-5 мм	Фрагменты, волокна и хлопья кра- ски	Зелёный	Нет	[Bagaev et al., 2018]
Берингово и Чукотское море; СЗ Ти- хого океана	Вода, по- верхност- ный слой	Рассекающий стере- омикроскоп (SZ51, Olympus) (8×), стерео- микроскоп (M205FA)	333–5000 мкм	Фрагменты, плёнки, во- локна, ми- кросферы	Белый, чёр- ный, крас- ный, жёл- тый, синий, зелёный, бесцветный	РЕТ, PP, PA, PE, AC, Rayon, CE/CA, др. типы	[Mu et al., 2019a]
Арктика, про- лив Фрама к западу от Шпицбергена	Донные от- ложения	Стереомикроскоп (Olympus SZX16) (16×, 32×) и камера Богоро- ва (10.5×7.3 см)	>500 мкм	Частицы	Белый, чёр- ный или се- рый; разно- цветные – не пластики	СРЕ, РА; РР; NBR; PET; PVC; PTFE; PE, PS, PCL; PC; POM; PE (окисл), и др.	[Bergmann et al., 2017]
Северный Ледовитый океан (к Ю и ЮЗ от Шпиц- бергена)	Вода, по- верхност- ный слой и с глубины 6 м	Рассекающий микро- скоп, с поляризато- ром (Olympus SZX10) с камерой Q-Imaging Retiga 2000R и Leica M205 C	>330 мкм, >250 мкм	Фрагменты, плёнки, во- локна	Чёрный, си- ний и др.	PES, PA, PE, AC, PVC, CE (возможно Rayon), не установ- ленные	[Lusher et al., 2015]
Индийский океан, к СЗ от Австралии	Вода, поверх- ностный и подповерх- ностный слой (5–10 м)	Стереомикроскоп (Leica M165C (0.73– 12×) и камера Бого- рова	< 5 мм	Фрагменты	Красный, синий, оранжевый, фиолетовый, чёрный, прозрачный и т. д	28 ви- дов: РЕ, РММА,РА 6, РР, РU и др.	[Kroon et al., 2018]

Район	Тип пробы	Метод, прибор	Размерный ряд	Тип частиц	Цвет час- тиц	Вид пла- стика	Источники
Финский за- лив, северная часть Балтий- ского моря	Вода, по- верхност- ный слой 0-0.5 м	Световой микроскоп или стереомикроскоп (Wild M5; 10–50×), вертикальный ми- кроскоп (Olympus BHM; 100-200×)	> 100 мкм и > 333 мкм	5 типов: во- локна, фраг- менты, хло- пья краски, несинтетиче- ские волокна (хлопок и др.) и частицы горения	Нет	Нет	[Setälä et al., 2016]
Балтийское море, восточ- ное побережье Швеции	Вода: по- верхност- ный слой 0–1 м; до глубины 100 м	Инвертированный микроскоп (Leitz fluovert FS, Leica; 40× и 80×), разделитель Котта для подвыбо- рок	> 90 mkm	Частицы	Синий, зелё- ный, чёрный или молоч- ного отлива (опаловый)	Нет	[Gorokhova, 2015]
Арктика, у Шпицбергена	Плаваю- щий мор- ской лёд и водная толща	Стереомикроскоп (Leica M205C, 7.8– 160×)	> 50 мкм – <5 мм	Волокна, фрагменты	13 катего- рий: пре- обладает синий	PET, кра- сители, CA, PS, PA, LDPE, Cellophane и др.	[von Friesen et al., 2020]
Центральный бассейн Ар- ктики	Донные от- ложения	Рассекающий микро- скоп, с поляризато- ром (Olympus SZX10) и камерой (Q Imaging Retiga 2000R)	100 мкм – <5 мм	Волокна, фрагменты	Прозрач- ный, чёр- ный, корич- невый, бе- лый и синий	PES, PS, PAN, PA, PP, PVC и др.	[Kanhai et al., 2019]

Таблица 15.3.1П (продолжение)

Таблица 15.3.1П (окончание)

Район	Тип пробы	Метод, прибор	Размерный ряд	Тип частиц	Цвет час- тиц	Вид пла- стика	Источники
(1) Залив Пли-	(1) Вода,	Световой микроскоп	20 мкм – 1 мм	Частицы	Нет	Эталонные	[Erni-Cassola et
мут-Саунд, (2)	поверх-	(Nikon Eclipse Ti) c				частицы	al., 2017]
пляж в Бигбе-	ностный	камерой с широким				(PE, PP, PS,	_
ри (Велико-	слой; (2)	полем зрения (Andor				PA 6, PC,	
британия)	песок с	Zyla sCMOS) и свето-				PET, PVC,	
	пляжа	диодом для флуорес-				PUR) и PE,	
		ценции				PP, PS, PA 6	
Озеро Толлен-	Донные	Флуоресцентный	>0.063-5 мм	Волокна,	Нет	CE, PET, PE,	[Hengstmann,
се, Меклен-	осадки	микроскоп (Zeiss	(>1.0-5.0;	фрагменты		PA, PP, PS,	Fischer, 2019]
бург-Передняя		AxioLab A.1, набор	>0.63-1;			PAN	_
Померания,		фильтров TRITC HC	>0.3-0.63;				
Германия		(AHF), 2.5×) с внеш-	>0.2-0.3;				
		ним источником	>0.063-0.2				
		света; камера (Canon	мм)				
		EOS 80D)					

Таблица 15.3.2П

Район	Тип пробы	Метод, прибор	Размер- ный ряд	Тип ча- стиц	Цвет частиц	Вид пластика	Источники
Балтий- ское море, восточное побережье Швеции	Зоопланктон, поверхностный слой 0–1 м; и водный столб до 100 м	На первом этапе: плавление при при- косновении горячей иглы	> 90 мкм	Все виды частиц	Синий, зелёный, чёрный, молочно- го отлива (опало- вый)	Нет	[Gorokhova, 2015]
Южная часть Се- верного моря и Ла- Манш	Бурые креветки (Crangon cran- gon, Linnaeus 1758)	На первом этапе: плавление при при- косновении горячей иглы	>10-20- 1000 мкм	Волокна, плёнки, сферы, фраг- менты	Прозрачный, розовый, по- лупрозрачный, жёлто-зелёный, оранжевый, си- не-фиолетовый	Нет	[Devriese et al., 2015]
Побережье Бельгии и Нидерлан- ды	Голубые мидии (Mytilus edulis)	На первом этапе: плавление при при- косновении горячей иглы	>10-20; 200-1500 мкм	Волокна, плёнки, сферы, фраг- менты	Чёрный, красный, синий, фиоле- товый, жёлтый полупрозрачный, прозрачный, зе- лёный, оранже- вый	Нет	[De Witte et al., 2014]
Балтийское море	Водный столб от поверхности до дна	На первом этапе: плавление при при- косновении горячей иглы	0.5-5 мм	Фраг- менты, волокна и хлопья краски	Зелёный, разно- цветные	Нет	[Bagaev et al., 2018]
ЮВ Балти- ка (Кали- нинград- ская обл.)	Песок, пляж	На первом этапе: плавление при при- косновении горячей иглы	0.5-5 мм	Фраг- менты, плёнки, волокна	Нет	Нет	[Chubarenko et al., 2018a]
Балтийское море	Донные отло- жения	На первом этапе: плавление при при- косновении горячей иглы	0.2-5 мм	Фраг- менты, плёнки и волокна	Прозрачный, белый, зелёный, синий, жёлтый, красный, корич- невый, чёрный	Красители, РЕ, PS, LDPE, HDPE, PP, PDMS, CE, CA, PVC, синтети- ческая резина, композитные пластики др.	[Esiukova et al., 2020b]

Таблица 15.3.3П

Приборы и морфологические характеристики частиц, определённых методами ИК-Фурье и микро-ИК-Фурье спектроскопии (FTIR / µ-FTIR), спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ATR-FTIR / µ-ATR-FTIR)

Район	Тип пробы	Метод, прибор	Размерный ряд	Тип ча- стиц	Цвет частиц	Вид пластика	Источники
Берингово и Чукотское море; СЗ Ти- хого океана	Вода, по- верхност- ный слой	µ-FTIR (FTIR микро- скоп IN10 MX)	333-5000 мкм	Фрагмен- ты, плён- ки, волок- на, микро- сферы	Белый, чёр- ный, красный, жёлтый, си- ний, зелёный, бесцветный	РЕТ, PP, PA, PE, AC, Rayon, CE/CA, др.	[Mu et al., 2019a]
Арктика, пролив Фра- ма к западу от Шпицбер- гена	Донные от- ложения	АТR-FTIR и µ-FTIR (FTIR- спектрометр TENSOR 27; плати- новый АТR; ПО (Opus 7.5); и µ-FTIR-микро- скоп (Hyperion 3000); детектор FPA)	>11; <500; >500 мкм	Частицы всех типов	Белый, чёр- ный или серый; разно- цветные – не пластики	СРЕ, РА; РР; NBR; РЕТ; PVC; PTFE; PE, PS, PCL; PC; POM; PE (окисл) и др.	[Bergmann et al., 2017]
Северный Ледовитый океан (к Ю и ЮЗ от Шпиц- бергена)	Вода, по- верхност- ный слой и с глубины 6 м	FTIR-спектрометр (Perkin Elmer Spectrum Two)	>330; >250 мкм	Фрагмен- ты, плён- ки, волок- на	Чёрный, синий и др.	PES, PA, PE, AC, PVC, CE (возможно Rayon), не установлен- ные	[Lusher et al., 2015]
Индийский океан, к СЗ от Австралии	Вода, по- верхност- ный и под- поверхност- ный слой (5–10 м)	ATR-FTIR: FTIR- спектрометр (Perkin- Elmer Spectrum 100); ATR; ПО Spectrum V11.0)	< 5мм	Фрагмен- ты	Красный, си- ний, оранже- вый, фиолето- вый, чёрный, прозрачный и т. д	28 видов: РЕ, РММА, РР, РU и др.	[Kroon et al., 2018]
Арктика, у Шпицбергена	Плавающий морской лёд и водная толща до 1000 м	FTIR-микроскоп (Nicolet iN10); библи- отека спектров поли- меров (OMNIC Picta)	> 50 мкм – <5 мм	Волокна, фрагмен- ты	13 категорий, преобладает синий	PET, CA, PS, PA, LDPE, Cel- lophane, кра- сители и др.	[von Friesen et al., 2020]

Приложение к части V

Таблица	15.3.3П	(продолжение)
---------	---------	---------------

Район	Тип пробы	Метод, прибор	Размерный ряд	Тип ча- стиц	Цвет частиц	Вид пластика	Источники
Арктические моря, Север- ный Ледови- тый океан	Ледовый покров, па- ковый лёд	µ-FTIR: FTIR- спектрометр Tensor 27; µ-FTIR-ми- кроскоп (Hyperion 3000); детектор FPA; ПО (OPUS 7.5)	<5 мм	Фрагмен- ты, плён- ки	Нет	PE, лак, PA, EVA, CA, PES, PP, NBR, PCL, резина, PS, PVC, PC и др.	[Peeken et al., 2018]
Центральный бассейн Ар- ктики	Донные от- ложения	FTIR- спектрометр (Vertex 70); FTIR-ми- кроскоп (Hyperion 1000)	> 100 мкм – <5 мм	Волокна и фрагмен- ты	Прозрачный, чёрный, ко- ричневый, бе- лый и синий	PES, PS, PAN, PA, PP, PVC и др.	[Kanhai et al., 2019]
Острова Чонгминг в устье Янцзы (Китай)	Донные от- ложения и поверхност- ные воды (5 см)	µ-FTIR: система FTIR-спектроскоп и микроскоп Nicolet [™] iN [™] 10 с детектором Mercury Cadmium Telluride (MCT); ПО OMNIC [™] Specta [™] : спектральные библи- отеки	75–300; 300–1000; 1000–2000; 2000–5000 мкм	Фраг- менты, плёнки, волокна, гранулы	Белый, синий, прозрачный, жёлтый, чёр- ный, красный, коричневый и зелёный	PE, PP, α-CE, PET, CA, PA, PB, PMMA, Cellophane, PU и др.	[Li et al., 2020]
Таиланд	Водопрово- дная вода	ATR-FTIR: спектро- скоп (Nicolet iS50); ПО (OMNIC 8.0); спек- тральные библиотеки	≥500; 300-500 мкм; (для 6.5-53; 53-300 мкм -только Nile Red)	Волокна, фрагмен- ты и плён- ки	Синий, крас- ный, прозрач- ный, синий и голубова- то-прозрач- ный, белый, коричневый	PE, PVC, PET, PA, PP, PTFE, PMMA, PS	[Kankanige, Babel, 2020]
Лаборатор- ный экспери- мент	Нет	FTIR- спектрометр (Vertex 70); FTIR-ми- кроскоп (Hyperion 2000); ИК-объектив 15×: МСТ детектор	~1×2 мм² и 0.5×0.5 мм²	Плёнка	Матовый (плавленный)	PET, PBT, HDPE, PP	[Käppler et al., 2015]

Таблица 15.3.3П (окончание)

Район	Тип пробы	Метод, прибор	Размерный	Тип ча-	Цвет частиц	Вид пластика	Источники
			ряд	стиц			
Бохайское море, пляж	50-м раз- рез между линиями прилива и отлива	FTIR-ATR: FTIR-микроскоп (Ni- colet iN10); ATR; ПО (Omnic)	0.01–10 мм	Фраг- менты, плёнки и волокна	Светлый или тёмно-синий, фиолетовый, чёрный, зелё- ный, розовый и коричневый	PE, LDPE, HDPE, PEVA, PP, PET, PS, Alkyd	[Yu et al., 2016]
Жёлтое и Восточно-Ки- тайское море	Донные от- ложения	µ-FTIR-ATR: FTIR-спектрометр с микроскопом (Nicolet 6700); ATR; ПО (Omnic); спектральные библи- отеки	60-5000 мкм	Фраг- менты, плёнки, волокна, пеллеты	Синий, бес- цветный, бе- лый, чёрный, красный, се- рый	Cellophane, PET, PE, PES, AC, CE и др.	[Zhang et al., 2019]
Таблица 15.3.4П

Район	Тип пробы	Метод, прибор	Размер- ный ряд	Тип ча- стиц	Цвет частиц	Вид пласти- ка	Источни- ки
ЮВ Балти- ка	Вода, по- верхностный слой и во- дная толща	µ-Raman: спектрометр (Centaur U), микроскоп (Olympus BX41) с объективом 100× (NA 0.9), USB-видеокаме- pa (Olympus)	0.5-5 мм	Фраг- менты, плёнки и волокна	Нет	PET, SD, PA, PE, PP, CE, PVME, PF, PS, t-carbon, PTR, PVC, PMMA, CA, PVDF	[Zobkov et al., 2019]
Озеро Тол- ленсе (Гер- мания)	Вода, по- верхностный слой	μ-Raman: (DXR2xi Raman Imaging Microscope)	>63-300 и >300-5000 мкм	Фраг- менты и волокна	Нет	PET, PP PE, PS, Nylon, PB	[Tamminga et al., 2019]
Балтийское море	Донные от- ложения	µ-Raman: спектрометр (Centaur U), микроскоп (Olympus BX41) с объективом 100× (NA 0.9), USB-видеокаме- pa (Olympus)	0.2-5 мм	Фраг- менты, плёнки и волокна	Прозрачный, бе- лый, зелёный, си- ний, жёлтый, крас- ный, коричневый, чёрный	РЕ, LDPE, HDPE, PP, PS, PDMS, CE/CA, PVC, красители, композиты, синтетиче- ская резина и др.	[Esiukova et al., 2020b]
Брестский залив (Бре- тань, Фран- ция)	Вода, по- верхностный слой	µ-Raman: микроспектро- метр (LabRAM HR800) с модулем ParticleFinder для LabSpec6, объектив 10× (Olympus), раманов- ские библиотеки	0.335-5 мм (0.335-1; 1-2; 2-5 мм)	Частицы всех ти- пов	Синий, белый и др.	Эталонные (PE, PP, PS, PVC, PET, PA- 6, PUR) и PE, PP, PS, PUR	[Frère et al., 2016]
Трансат- ланти- ческий круиз НИС «Dana»	Вода (водо- забор с 3 м глубины)	µ-Raman: микроспектрометр (DXR Raman spectrometer), оптический микроскоп с объективами 10× и 50× (Olympus)	>10 мкм (<50; 50- 100; >100; <1000; 1000-2000; >2000 мкм)	Фраг- менты, волокна	Синий, зелёный и красный (86%, 54% и 52%), прозрач- ный/белый, чёр- ный/серый; волокна прозрачные 85%	LDPE, PE, PVC, PET, PA (отмечены красители и фотодегра- лация)	[Lenz et al., 2015]

. Приборы и морфологические характеристики частиц, определённых методами Рамановская и микрорамановская спектроскопия (Raman / µ-Raman)

Таблица 15.3.4П (окончание)

Район	Тип пробы	Метод, прибор	Размер- ный ряд	Тип ча- стиц	Цвет частиц	Вид пласти- ка	Источни- ки
Устья Рей- на	Донные от- ложения	Raman: (SRS - stimulated Raman scattering)	<5000 мкм	Частицы всех ти- пов	Нет	Nylon, PET, PS, PP, PE	[Zada et al., 2018]
Озеро Толленсе, Меклен- бург-Пе- редняя По- мерания, Германия	Донные осадки	µ-Raman: (DXR2xi Raman Imaging Microscope)	>0.063-5 MM (>1.0-5.0; >0.63-1; >0.3-0.63; >0.2-0.3; >0.063-0.2 MM)	Волокна, фраг- менты	Нет	CE, PET, PE, PA, PP, PS, PAN	[Hengst- mann, Fischer, 2019]
 (1) Залив Пли- мут-Саунд; (2) пляж в Бигбери (Велико- британия) 	(1) Вода, по- верхностный слой; (2) пе- сок с пляжа	µ-Raman: микроскоп (in Via Raman microscope)	20 мкм –1 мм	Частицы	Нет	Эталонные частицы (РЕ, PP, PS, PA 6, PC, PET, PVC, PUR) и PE, PP, PS, PA 6	[Erni- Cassola et al., 2017]
Атланти- ческий океан, «Eel Expedition» на НИС «DANA»	Вода (водо- забор с 3 м глубины)	µ-Raman: микроскоп (DXR Raman microscope)	≥10-10000 МКМ	Волокна, фраг- менты	Нет	РЕ, РР, РЅ, РА, РММА, РU, РVС, РЕЅ, пластикопо- добные по- лимеры (U1 и U2)	[Enders et al., 2015]
Онежское озеро	Донные от- ложения	Raman: спектрометр (Nicolet Almega XR)	0.174-5 мм	Фраг- менты, плёнки, волокна, микро- шарики	Прозрачный, си- ний, бежевый	PC, PE, PAN, Cellophane	[Zobkov et al., 2020a]
Китай, река Жемчуж- ная и ее устье	Вода, по- верхностный слой	µ-Raman: микроскоп (DXR2 Raman Microscope)	<0.5-5 мм (<0.5; 0.5- 1; 1-2; 2-3; 3-4; 4-5 мм)	Фраг- менты, плёнки, волокна	Синий, прозрач- ный, зелёный, красный	Cellophane, PP, PE, VAC, PVC, PA	[Yan et al., 2019]

Таблица 15.3.5П

Invégnet v vondogonaria vonovronvertive von		
приооры и морфологические характеристики част	иц, определенных методами с	канирующей электронной
микроскопии (SEM) / (FE-SEM) энергодисперсионн	ой рентгеновской спектроског	ии (SEM-EDS)/ (ESEM-EDS)

Район	Тип пробы	Метод, прибор	Размерный ряд	Тип частиц	Цвет частиц	Вид пла- стика	Источни- ки
Хиросим- ский залив	Донные отложения, пляжевые, вода	FE-SEM: (JSM-7500F Field Emission SEM), рентгеновская КТ (КТ-сканер)	0.3 – <5 мм	Частицы	Нет	FPS, PE, PP, PS, PA, PMMA, EVA, PAK, PVC, PCL	[Sagawa et al., 2018]
Бохайское море, пляж	50-м раз- рез между линиями прилива и отлива	SEM: (JEOL JSM-6510 SEM / X-Act при ускоряющем напряже- нии 20 кВ) – фотографии	0.01–10 мм	Фрагменты, плёнки и во- локна	Светлый или тём- но-синий, фиолетовый, чёрный, зелёный, розовый, ко- ричневый	PE, LDPE, HDPE, PEVA, PP, PET, PS, Alkyd	[Yu et al., 2016]
Озеро Тайху, Ки- тай	Вода, дон- ные отло- жения, зоо- планктон	SEM-EDS: SEM (Hitachi S-4800) при ускоряющем напряжении 3 кВ; EDS (EMAX)	5–5000 мкм (5–100; 100– 333; 333–1000; 1000–5000 мкм)	Фрагменты, плёнки, во- локна, пел- леты	Прозрачный, чёрный, белый, крас- ный, жёлтый, зелёный, си- ний	Cellophane, PET, PS, PES, TPA (тереф- талевая кис- лота), PP	[Su et al., 2016]
остров Нордерней, у побере- жья Север- ного моря	Линия высокого прилива (заплеска) у дюн	SEM: (Quanta 200FEG, FEI SEM); энергодисперсионный рентгеновский микроана- лизатор (EDAX Genesis)	>0.45 мкм, вес от 10 до 350 мг	Волокна, фрагменты, плёнки, пел- леты	Синий, бе- лый и про- зрачный	PE, PP, PS, PA, CPE, CSPE	[Fries et al., 2013]
Голландия, Северное море	Пляж, мор- ской мусор	SEM-EDS: SEM (Hitachi S-3400N), с системой EDS; ПО Aztec; ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spec- troscopy); ICP-MS (inductively coupled plasma mass spec- trometry); EDX	4.5-0.2 мм (4.5; 3.15; 2.0; 1.0; 0.5; 0.2 м): в лаборатории криогенное измельчение при (-196°С) и фрезерование	Фрагменты, пены, плён- ки, волокна и пыль (соби- раются в бо- лее крупные «пылевые шары»)	Нет	PE, PP, PA, PVC, PS, PET, PU, EVA	[Kühn et al., 2018]

Таблица 15.3.5П (окончание)

Район	Тип пробы	Метод, прибор	Размерный ряд	Тип частиц	Цвет частиц	Вид пла- стика	Источни- ки
Онежское озеро	Донные от- ложения	SEM-EDS: SEM (VEGA II LSH); энерго- дисперсионный микроана- лизатор (INCA Energy 350)	0.174-5 мм	Фрагменты, плёнки, во- локна, ми- крошарики	Прозрачный, синий, беже- вый	PC, PE, PAN, Cellophane	[Zobkov et al., 2020a]
Китай, река Жемчуж- ная и ее устье	Вода, по- верхност- ный слой	SEM: (Hitachi S-4800 SEM)	<0.5-5 мм (<0.5; 0.5-1; 1-2; 2-3; 3-4; 4-5 мм)	Фрагменты, плёнки, во- локна	Синий, про- зрачный, зелёный, красный	Cellophane, PP, PE, VAC, PVC, PA	[Yan et al., 2019]

Таблица 15.3.6П

Район	Тип пробы	Метод, прибор	Размерный ряд	Тип частиц	Цвет частиц	Вид пластика	Источники
Реки в Чикаго, городах штатов Иллинойс и Индиана	Вода, поверх- ностный слой	Pyr-GC/MS: пиро- зонд (CDS Analytical 5200); газовый хро- матограф (Varian 3800)	0.330–4.75 MM	Пеллеты, волок- на и фрагменты, плёнки, пены	Нет	PE, PP, PS	[McCormick et al., 2016]
Остров Нордер- ней, у побере- жья Северного моря	Линия высокого прилива (запле- ска) у дюн	Руг-GC/MS: (Multipurpose Sampler 2XL), систе- ма термодесорбции (TDS 3); газовый хроматограф (GC 7890A); масс-селектив- ный детектор (MC 5975C)	>0.45 мкм, вес от 10 до 350 мг	Волокна, фраг- менты, плёнки, пеллеты	Синий, белый и прозрачный	PE, PP, PS, PA, CPE, CSPE	[Fries et al., 2013]
Остров Нордер- ней в Северном море	Пляж, линии прилива	TD-Pyr-GC/MS (ссылка на [Fries et al., 2013])	<1 мм, > 1 мм	Волокна, фраг- менты, пеллеты	Цветные и бес- цветные	PP, PE, PET, PVC, PS, PA	[Dekiff et al., 2014]
Острова Фе- марн (Балтий- ское море), и лабораторный эксперимент	Пляж, песок	Pyr-GC/MS: (Multipurpose Sampler 2XL), систе- ма термодесорбции (TDS 3); газовый хроматограф (GC 7890A); масс-селектив- ный детектор (MC 5975C)	<1; 1-5 мм	Фрагменты, пеллеты, волокна	Красный, си- ний, голубой, чёрный, оран- жево-коричне- вый, зелёный, жёлтый, белый	PVC, PET, PA 6, ABS, PC, PUR, PP, LDPE, LL- DPE, HPDE	[Nuelle et al., 2014]

Приборы и морфологические характеристики частиц, определённых методами пиролиз-газовой хроматографии с масс-спектрометрией (Pyr-GC/MS)

Приложение к части V

Таблица 15.3.7П Приборы и морфологические характеристики частиц, определённых методами термического анализа: дифференциальная сканирующая калориметрия (Differential Scanning Calorimetry (DSC)), термогравиметрический анализ (Thermogravimetric Analysis (TGA))

Район	Тип пробы	Метод, прибор	Размерный ряд	Тип частиц	Цвет частиц	Вид пла- стика	Источники
Лаборатор- ный экспе- римент с первичны- ми МП	Пеллеты (Монтевидео, Уругвай) по- добные най- денным на пляжах	DSC-TG: воздушный ана- лизатор (STA 449 F5) с датчиком типа S	23–256; 256– 645; 645–1000 мкм	Фрагменты (по- рошок из пел- лет: измельче- ние гранул вруч- ную наждачной бумагой из кар- бида кремния)	Нет	LDPE, HDPE, PP, PET	[Rodríguez Chialanza et al., 2018]
Река Свя- того Лав- рентия (Северная Америка)	Донные отло- жения	DSC	>500 мкм (0.4– 2.16; в среднем 0.76±0.02 мм)	Микросферы	Серый, чёр- ный, корич- невый и др.	PE	[Castañeda et al., 2014]
		TGA-DSC: ана- лизатор TGA- DSC (STA 409 PC) с тиглем Pt / Rh; ПО (ChemStation (Ver. A 09.01))	<200-500 мкм	Фрагменты (по- рошок: эталон- ные материалы измельчены механически тёрками и т.д.)	Нет	Эталонные (PE, PP, PVC, PA, PES, PET, PU)	[Majewsky et al., 2016]
Голландия, Северное море	Пляж, мор- ской мусор	DSC: (Mettler STARe System DSC3 Basic)	4.5-0.2 мм (4.5; 3.15; 2.0; 1.0; 0.5; 0.2 м): в лаборатории криогенное из- мельчение при (-196°С) и фре- зерование	Фрагменты, пены, плёнки, волокна и пыль (собираются в более круп- ные «пылевые шары»)	Нет	PE, PP, PA, PVC, PS, PET, PU, EVA	[Kühn et al., 2018]

Приложение к части V

Таблица 15.3.8П

Приборы и морфологические характеристики частиц, о	определённых методом флуоресцентного окрашивания
с помощь	ю Nile Red

Район	Тип пробы	Методика	Размерный ряд	Тип частиц	Цвет частиц	Вид пластика	Источники
СВ Тихого океана	Вода, на глубине 4.5 м от поверх- ности	Nile Red после окис- ления (3 мкг/мл) добавляли к каждому образцу перед филь- трацией	62–5000 мкм	Волокна, фрагменты	Синий, крас- ный, чёрный и фиолетовый	Нет	[Desforges et al., 2014]
Озеро Толленсе (Герма- ния)	Вода, по- верхност- ный слой	Высушенные филь- тры окрашивали 1 мл раствора Nile Red (1 мг/мл в хлороформе)	>63-300; >300-5000 мкм	Волокна, фрагменты	Нет	РЕТ, РР РЕ, PS, Nylon, PB: волокна - РЕТ (80%), РР (12%), частицы - РЕ (57%), РЕТ (23%)	[Tamminga et al., 2019]
Северное море, Ла- Манш	Песок и ил	Оптимально: 10 мкг/ мл, время выдержки - 30 мин (выбрано из 1–1000 мкг/мл; 5 ми- нут – 66 часов)	>0.22 мкм	Фрагменты	Нет	Nylon, PS, PP, PET, PVC, PE	[Maes et al., 2017]
Таиланд	Водопрово- дная вода	Nile Red растворяли в метаноле (PGII, Ajax Finechem) – исход- ный раствор 1 мг/мл → в образец (опти- мально 10 мкг/мл) → инкубация образцов при 30°С 30 мин → вакуумная фильтра- ция через сита 500; 300; 53; 0.45 мкм → сушка при комнат- ной температуре	>500; 300-500 мкм; не ис- пользовался для 53-300 и 6.5-53 мкм	Волокна, фрагменты, плёнки	Синий, крас- ный, прозрач- ный, синий и голубова- то-прозрач- ный, белый, коричневый	PE, PVC , PET, PA, PP, PTFE, PMMA, PS	[Kankanige, Babel, 2020]

Таблица 15.3.8П (окончание)

Район	Тип пробы	Методика	Размерный ряд	Тип частиц	Цвет частиц	Вид пластика	Источники
Озеро Толленсе, Меклен- бург-Пе- редняя Помера- ния, Гер- мания	Донные осадки	Высушенные филь- тры окрашивали 1 мл раствора Nile Red (1 мг/мл в хлороформе), накрывали и сушили 24 ч при комнатной температуре	>0.063-5 мм (>1.0-5.0; >0.63-1; >0.3- 0.63; >0.2-0.3; >0.063-0.2 мм)	Волокна, фрагменты	Нет	CE, PET, PE, PA, PP, PS, PAN	[Hengst- mann, Fischer, 2019]
(1) Залив Пли- мут-Са- унд; (2) пляж в Бигбери (Велико- британия)	(1) Вода, поверхност- ный слой; (2) песок с пляжа	Раствор Nile Red в метаноле до концен- трации 1 мкг/мл (пол- ный протокол работы c Nile Red)	20 мкм – 1 мм	Частицы	Нет	Эталонные ча- стицы (РЕ, РР, PS, PA 6, PET, PC, PVC, PUR) и PE, PP, PS, PA 6	[Erni-Cassola et al., 2017]
Южное побережье Кореи	(1) Песок с пляжа Хунгнам; (2) вода, поверхност- ный слой	Исходный раствор Nile Red в ацетоне (0.05 г/л) хранили при 4°С плотно за- крытым в тёмном сосуде → разбавляли п-гексаном до 0.5 и 5 мг/л	63-1000 мкм	Частицы	Нет	LDPE, PP, EPS, PE, HDPE, PC, PU, PEVA	[Shim et al., 2016]

Распределение микропластика в донных отложениях

Район	Глубина, м	Метод отбора	Концентрация, ед. измерения	Тип пластика	Размерный ряд МП	Источники
Средизем- ное море	Донные отло- жения, 8–10 м* (рядом с за- рослями водо- росли Posidonia oceanica)	Трубка-пробоот- борник	0.90±0.10 шт./г сух. веса (или. 900±100 шт./кг сух. веса)	Нет	0.063–2 мм	[Alomar et al., 2016]
Балтийское море	Донные отло- жения, от 3 м до 215 м	Дночерпатель Ван Вина, Оке- ан-50, донный трал	103–10179 шт./кг сух. веса, где: 0–252 фрагменты/кг сух. веса; 8–893 плёнки/кг сух. веса; 55–9226 волокна/кг сух. веса.	Красители (47.2%), РЕ/ LDPE/HDPE (11.1%), РР (8.3%), композитные пластики (5.6%), РDMS (3.7%), СЕ/СА (3.7%), РVС (2.8%), синтетиче- ская резина (1.8%), РЅ (0.9%) и др.	0.2–5 мм	[Esiukova et al., 2020b]
Жёлтое и Восточ- но-Китай- ское море	Донные от- ложения с глубин 10–115 м (песок, ил, глина, пели- ты)	Бокс-корер	6–24 частиц на 100 г сухого веса; в среднем 13.4±0.6 частиц на 100 г сухо- го веса	Cellophane (37.2%), PET (21.6%), PE (17.6%), PES (11.8%), AC (9.8%), CE (2%) и др.	60-5000 мкм	[Zhang et al., 2019]
Арктика, пролив Фра- ма к западу от Шпицбер- гена	Донные отло- жения, от 2342 м до 5570 м	Видеоуправляе- мый многокон- тейнерный про- боотборник	4356±675 шт./кг сух. веса; 42–6595 шт./кг сух. веса; 0.32–24.74 шт./см ²	СРЕ (38%), РА (22%); PP (16%); NBR (8%); PET; PVC; PTFE; PCL; PC; POM; PE (окисл), PE, PS, и др.	>11; <500; >500 мкм	[Bergmann et al., 2017]
Централь- ный бассейн Арктики	Донные отло- жения, 855– 4353 м	Гравитационные и поршневые пробоотборники	100–200 шт./кг сух. веса (пересчёт из 1–2 шт. на 10 гр. сух. веса	PES, PS, PAN, PA, PP, PVC и др.	>100 мкм – <5 мм	[Kanhai et al., 2019]

Приложение к части V

Таблица 15.4.1П (окончание)

Район	Глубина, м	Метод отбора	Концентрация, ед. измерения	Тип пластика	Размерный ряд МП	Источники
Балтийское море, у побережья Польши	Донные отло- жения: (1) 11–18 м (4 станции, пе- ски); (2) 70–106 м (2 станции; илы, глины)	(1) дночерпатель Ван Вина; (2) трубка-пробоот- борник Ниемисте	0–27 шт./кг сух. веса; медиана 18 шт./кг сух. веса; в среднем 15±10 шт./ кг сух. веса))	PEST (50%), PVA (25%)	<5 мм (0.1– 4мм)	[Graca et al., 2017]
Хиросим- ский залив	Донные отло- жения, 18–35 м	Пробоотборник Смита-Макин- тайра	Всего: 24–253 шт./ кг сух. веса и 1000– 10444 шт./м ² ; FPS: 13–221 шт./кг сух. веса; 552–9128 шт./м ² ; PE, PP: 5–29 шт./кг сух. веса; 210–1210 шт./м ²	FPS (79%), PE (13%), PP (6%), PS (1%) и другие (PA, EVA, PAK, PVC, PCL, PMMA) (2%)	0.3 – <5 мм	[Sagawa et al., 2018]
Токийский залив	Донные отло- жения, 5–7 м	Трубка-пробоот- борник	Всего: 1845–5385 шт./кг сух. веса; PE, PP: 582–1196 шт./кг сух. веса; (20–60)×10 ³ шт./м ²	PE, PP, PVC, PET, PAK, PS, PA, PCL, EVA др.	315 мкм - 5 мм.	[Matsuguma et al., 2017]
Острова Чонгминг в устье Янцзы (Китай)	Донные отло- жения с пло- щади 1 м ² рус- ла реки, слой 5–10 см: (1) YRS (6 участков); (2) ILR (9 участ- ков)	Трубка-пробоот- борник	10–60 шт./кг сух. веса; (1) 28.3±14.4 шт./кг сух. веса; (2) 39.4±16.1 шт./кг сух. веса)	РЕ, РР (28.6%), α-СЕ (24.8%), РЕТ, СА, РА, РВ, РММА, Cellophane, РU и др.	75мкм – 5 мм	[Li et al., 2020]

Распределение микропластика на поверхности, в водной толще и морском льду

Район, тип водоема	Слой / глубина, м	Метод отбора	Концентрации, ед. из- мерения	Вид пластика	Размерный ряд МП	Источники
СВ Тихого океана	Вода, 4.5 м от поверхности	Система забора забортной воды	8-9200 шт./м ³	Нет	62-5000 мкм	[Desforges et al., 2014]
Озеро Тол- ленсе (Гер- мания)	Вода, поверх- ностный слой	(1) Манта-трал; (2) погружной насос	 (1) 0.14±0.15 шт./м³, где: 0.12±0.15 фрагменты/m³; 0.01–0.36 фрагменты /м³; (2) >300 мкм: 9.8±2.9 шт./м³, где: 3.7±1.3 фрагменты/м³; (1) >63 мкм: медиана 94.9±32.1 шт./м³, где: 63.7±28.1 фрагменты/м³; 34.2±4.7 волокна/м³ 	Волокна – РЕТ (80%), РР (12%), частицы – РЕ (57%), РЕТ (23%)	(1) >300 -5000 мкм, (2) >63-300 мкм и >300-5000 мкм	[Tamminga et al., 2019]
Балтийское море	Вода: (1) от подпо- верхности до дна (до 217.5 м), (2) поверхност- ный	 (1) Батометры Нискина ком- плекса MWS 12 Slimline, и бато- метры 30 л; (2) ведро (РЕ) 	0.40±0.58 шт./л; 0.07–2.6 шт./л	Нет	0.5-5 мм	[Bagaev et al., 2018]
Берингово и Чукотское море; СЗ Ти- хого океана	Поверхностный слой	Манта-трал	0.018-0.31 шт./м ³ ; в среднем 0.13±0.11 шт./ м ³	РЕТ (67.5%), PP (10.5%), PA (7.4%), PE (5.9%), AC (3.9%), Rayon, CE/CA (2.9%), др. (1.9%)	0.333-5 мм	[Mu et al., 2019a]

Таблица 15.4.2П (продолжение)

Район, тип водоема	Слой / глубина, м	Метод отбора	Концентрации, ед. из- мерения	Вид пластика	Размерный ряд МП	Источники
Северный Ледовитый океан (кЮи ЮЗ от Шпи- цбергена)	Вода, поверх- ностный слой и с глубины 6 м	(1) Манта-трал; (2) система за- бора забортной воды	Поверхность воды: 0–1,31 шт./м ³ ; в среднем 0.34±0.31 шт./ м ³ ; подповерхностный слой: 0–11.5 шт./м ³ ; в среднем 2.68±2.95 шт./ м ³ ; 0.028 шт./м ²	РЕТ (15%), РА (15%), РЕ (5%), АС (10%), РVС (5%), СЕ (возмож- но Rayon) – 30%, не установлено (20%)	>330 мкм, >250 мкм	[Lusher et al., 2015]
Индийский океан, к СЗ от Австра- лии	Вода: (1) Поверхност- ный слой; (2) на глубине 5–10 м от по- верхности	 (1) Нейстонный трал на раме для поверхно- сти; (2) нейстонная круглая рама для глубины 	(1) 0.01–0.41 шт./м ³ ; (2) 0.00–0.09 шт./м ³	58% антропоген- ные частицы, из них 67% пластики (28 видов): РЕ, РММА, РР, РU и др.	< 5 мм	[Kroon et al., 2018]
Финский залив, се- верная часть Балтийского моря	Вода, поверх- ностный слой 0–0.5 м	(1) Манта- трал; (2) погружной насос	< 10 шт./м ³ ; Микромусор: (1) 0.3–2.1 шт./м ³ ; (2) >300 мкм: 0–3.4 шт./м ³ ; (2) >100 мкм: 0–8.2 шт./м ³ ; (2) >100 мкм: (1) 0–0.8 шт./м ³ ; (2) >300 мкм: 0–1.25 шт./м ³ ; (2) >100 мкм: 0–6.8 шт./м ³ ; Все волокна: (1) 0.2–2.1 шт./м ³ ; (2) >300 мкм: 0–3.2 шт./м ³ ; (2) >100 мкм: 0–3.2 шт./м ³ ; (2) >100 мкм: 0–3.2 шт./м ³ ; (2) >100 мкм: 0–7.7 шт./м ³	Нет	>100; > 333 мкм	[Setälä et al., 2016]

Район, тип водоема	Слой / глубина, м	Метод отбора	Концентрации, ед. из- мерения	Вид пластика	Размерный ряд МП	Источники
Балтий- ское море, восточное побережье Швеции	Вода, поверх- ностный слой 0–1 м; водный столб до 100 м	Планктонная сеть WP-2	~10 ² -10 ⁴ шт./м ³	Нет	> 90 мкм	[Gorokhova, 2015]
Арктика, у Шпицбер- гена	Плавающий морской лёд и водная толща до 1000 м	(1) батометры Нискина; (2) сво- бодно плаваю- щий морской лёд	Вода (> 50 мкм): 0.7–48 шт./л; лёд (> 50 мкм): 221–1054 шт./л; 158±155 шт./л)	PET, красители, AC, PS, PA, LDPE, Cellophane и др.	> 50 мкм – <5 MM	[von Friesen et al., 2020]
Североат- лантический круговорот	Поверхностный и подповерх- ностный слои 0–5 м	Многоуровневый трал (вертикаль- но 11 секций)	На 0-0.5 м: медиана: 1,69 шт./м ³ и 1.60 мг/м ³ . На 0.5–1 м: средняя мас- са и концентрации соот- ветственно, в 13.3 и 6.5 раз ниже, чем на 0-0.5 м.	РЕ, РР и др.	> 150 мкм	[Reisser et al., 2015]
Хиросим- ский залив	Вода, поверх- ностный слой	Нейстонная сеть	Всего: 0.03–0.24 шт./м ² ; FPS: 0.004–0.06 шт./м ² ; PE, PP: 0.03–0.17 шт./м ²	РЕ (43%), РР (23%), FPS (21%), PS (0%) и другие (PA, EVA, PAK, PVC, PCL, PMMA) (13%)	0.3 – <5 мм	[Sagawa et al., 2018]
Острова Чонгминг в устье Янцзы (Китай)	Поверхностный слой воды (глу- бина 5 см): (1) YRS (6 участ- ков); (2) ILR (9 участков)	Центробежный насос с забор- ным цилиндром	0–259 шт./м ³ ; (1) 67.5±94.4 шт./м ³ ; (2) 9.8±12.2 шт./м ³	PE (37.3%), PP, α-CE (27.5%), PET, CA, PA, PB, PMMA, PU, Cellophane, EEA	75 мкм – 5 мм	[Li et al., 2020]
Скагге- рак-Каттегат (БМ)	Поверхностный слой	Погружные на- сосы	>10 мкм: (4.4-94)×10 ³ шт./м ³ ; >300 мкм: ~0 до ~10 шт./м ³	нет	10 мкм и 300 мкм	[Norén et al., 2014]

Таблица 15.4.2П (продолжение)

Таблица 15.4.3П

Распределение МП в образцах пляжевых отложений

Район	Зона отбора, слой	Метод отбора	Концентрация, ед. измерения	Тип пластика	Размерный ряд МП	Источники
Бохайское море, пляж	50-м разрез между лини- ями прилива и отлива (па- раллельно бе- регу) в 3 точ- ках S1, S2, S3	Металлическое кольцо Ø25 см и высотой 2 см: (1) верхние 2 см; (2) до 20 см	102.9–163.3 шт./кг сух. веса; S1: 102.9±39.9; S2: 163.3±37.7; S3: 117.5±23.4 шт./кг сух. веса; в верхнем слое 2 см больше, чем в слое 20 см	PE, LDPE, HDPE, PEVA, PP, PET, PS, Alkyd	0.01–10 мм	[Yu et al., 2016]
Побережье ЮВ Балти- ки (Кали- нинград- ская обл.)	Штормовой заплеск, по- верхность, 2 см	Рамка 0.15 м²	0.2–175.3 шт./кг сух. веса (от 1.3±0.8 до 36.3±57.3 шт./кг сух. веса; в среднем: 1.3–36.3 шт./кг сух. веса); 7–5560 шт./м² (от 42±26 до 1150±1858 шт./м²; в среднем: 42–1150 шт./м²); 6.80×10 ⁻³ –8.38 мг/г сух. веса (от 0.05±0.02 до 2.89±9.94 мг/г сух. веса: в среднем: 0.05–2.89 мг/г сух. веса); 0.067–16 г/м² (от 0.37±1.29 до 7.33±18.80 г/м²; в среднем 0.37– 7.33 г/м²)	XPS/EPS и др.	0.5–5 мм	[Esiukova, 2017]
Хиросим- ский залив	Линия высо- кого прилива	Рамка 0.16 м²	Всего: 5–1245 шт./кг сух. веса и 80–18060 шт./м ² ; FPS: 5–1206 шт./кг сух. веса; 80–17500 шт./м ² ; PE, PP: 0–200 шт./кг сух. веса; 0–1640 шт./м ²	FPS (90%), PE (5%), PP (3%), PS (0%) и дру- гие (PA, EVA, PAK, PVC, PCL, PMMA) (2%)	0.3-<5 мм	[Sagawa et al., 2018]

Приложение к части V

Район	Зона отбора, слой	Метод отбора	Концентрация, ед. измерения	Тип пластика	Размерный ряд МП	Источники
Побережье ЮВ Балти- ки (Кали- нинград- ская обл.)	Пляж: по- верхность, ямы, ступени, штормовые заплески	 (1) Металличе- ский цилиндр Ø15 см, H=8 см; (2) рамка 0.018 М² 	 (1) 2–572 шт./кг сух. веса; в среднем 108 шт./кг сух. веса; в среднем без учёта пиков 56 шт./кг сух. веса. (2) максимум 400–600 шт./кг сух. веса 	Нет	0.5-5 мм	[Chubarenko et al., 2018a]
Балтий- ское море, остров Рю- ген	Пляж, тран- секты через каждые 10 м, (единично 25 м); по 3 точки: (1) заплеск; (2) высокий заплеск (при- лив); (3) берма	Сборная рам- ка 25×25 см (S=625 см²), верхние 2–3 см (1250–1875 см³)	В среднем: 2862.56 шт./м ² ; 88.10 шт./кг сух. веса; (1) МП: 77.9±36.6 (24.2–170.1) шт./кг сух. веса; волокна: 50.2±34.5 (0–120.9) шт./кг сух. веса; фрагменты/гранулы 27.7±25.8 (0–105.4) шт./кг сух. веса; (2) МП: 107.3±73.8 (8.5–318.5) шт./кг сух. веса; волокна: 79.1±72.2 (0.6–310.4) шт./кг сух. веса; фрагменты/гранулы 28.1±22.3 (0–85.7) шт./кг сух. веса; (3) МП: 93.8±46.7 (34.5–222.4) шт./кг сух. веса; волокна: 61.1±31.6 (18.9–128.0) шт./кг сух. веса; фрагменты/гранулы: 32.7±34.4 (8.5–318.5) шт./кг сух. веса;	Нет	>0.063-5мм (>0.063-0.2; >0.2-0.3; >0.3-0.63; >0.63-1; >1-5 мм)	[Hengstmann et al., 2018]
Перу, Лима, пляжи	Пляж, тран- секты: по 6 в приливной, и по 6 в супра- литоральной	Пробоотбор- ная рамка 50×50 см (верх- ний 1 см)	На 4 пляжах: 489.7±143.5 шт./м ² ; 135.0±25.97 шт./м ² ; 55.0±14.83 шт./м ² ; 16.67±4.26 шт./м ²	PS (XPS/EPS) (78.3%), HDPE, PP	1-4.75 мм	[De-la-Torre et al., 2020]

Таблица 15.4.3П (продолжение)

Приложение к части V

Таблица 15.4.3П (окончание)

Район	Зона отбора, слой	Метод отбора	Концентрация, ед. измерения	Тип пластика	Размерный ряд МП	Источники
Гавайи, пляжи	2 пляжа, по 3 квадрата	Размеченный квадрат 1 м²,	Пересчёт из данных: всего на 2 пляжах 44988 шт./6м ²	PE, PP	0.5-8 мм (0.5-1;	[Young, Elliott, 2016]
	штормового заплеска	сита и ванна с водой, верхние 5–10 см	= 7498 шт./м ² (28782 шт./3м ² = 9594 шт./м ² ; 16206 шт./3м ² = 5402 шт./м ²)		1-2; 2-4; 4-8 мм)	
Балтийское море, пля- жи Польши	2 пляжа; (1) 5 выборок до шторма; (2) 5 выборок после шторма	Металлическое кольцо Ø10 см, верхние 2.5 см	25–53 шт./кг сух. веса; медиана: 38 шт./кг сух. веса; в среднем: 39±10 шт./кг сух. веса	PEST (27%), EPM (18%); (1) EVA, PE, PEST; (2) EPM, PEST, PVC, PAN, PVA	<5 мм (0.1- 5мм);	[Graca et al., 2017]

Таблица 15.4.4П

Район	Тип биоты	Метод от- бора	Концентра- ция, ед. изме- рения	Форма, цвет, тип МП	Размерный ряд МП	Источни- ки
Озеро Тайху, Китай	Двустворчатый азиатский мол- люск (Corbicula flumine)	Донный зо- обентосный трал	0.2–12.5 шт./г живого веса	Волокна, пеллеты, плёнки и фрагменты; белые и прозрач- ные (29–44%); Cellophane, PE, PET, PES, PP	Доминируют 100–1000 мкм (из 5–5000 мкм)	[Su et al., 2016]
Атлантиче- ский океан и Средизем- ное море (6 пляжей)	Кольчатые чер- ви <i>Saccocirrus</i>	Вручную	Нет	Волокна синие и красные, жёсткие, острые, куски лески, сетей, тех. одежды	Волокна 2–4 мм, Ø25–100 мкм	[Gusmão et al., 2016]
СВ часть Ти- хого океана	Зоопланктон: (1) копеподы Calanoid copepod (Neocalanus cri- status); (2) эвфаузии- ды (Euphausia pacifia)	Круглые зоо- планктонные сети (Bongo nets)	(1) 1 частица на 34 копепод; (2) 1 частица на 17 эвфау- зиид	Чёрные, красные и синие частицы и волокна	(1) 556±149 мкм; (2) 816±108 мкм	[Desforges et al., 2015]
Западное побережье Швеции	Рыба, Корич- невая форель (Salmo trutta)	Электроудоч- ка (электро- отлов)	МП в 68% рыб	PS, PP, PA, PET, LDPE, EPS	Нет	[Karlsson et al., 2017]
Южная часть Северного моря и Ла- Манш	Коричне- вые кревет- ки (Crangon Crangon)	Креветочный трал	МП в 63% кре- веток; 1.23±0.99 шт./ особь; 0.68±0.55 шт./г живого веса (0.03-1.92 шт./г живого веса)	Волокна: фиолетово-синие (43%); жёлто-зеленоватые (50%); полупрозрачные (15%); оранжевые (12%); прозрачные (8%); розовые (2%)	200–1000 мкм	[Devriese et al., 2015]
Китайские прибрежные воды (фер- мы / море)	Двустворчатые моллюски (раз- ные виды)	Ручной сбор	2.1–10.5 шт./г; 4.3–57.2 шт./ особь	Волокна (>50%); пеллеты (до 60%); фрагменты; чёрный, красный, синий, белый и прозрачный; РЕ, РЕТ, РА	Доминируют: <250 мкм (33–84%) из ди- апазона 5–5000 мкм	[Li et al., 2015]

Приложение к части V

Таблица 15.4.5П

Диапазоны и максимальные концентрации МП

Район	Метод, размерный ряд	Концентрации	Источники	
В воде и морском ли	эду			
Финский залив, северная часть Бал- тийского моря	Манта-трал; > 333 мкм	< 10 шт./м ³	[Setälä et al., 2016] (см. также методы [Moore et al., 2002; Lattin et al., 2004, Lusher et al., 2015])	
Балтийское море, восточное побере- жье Швеции	Планктонная сеть WP-2; >90 мкм	100-7.5×10 ³ шт./м ³	[Gorokhova, 2015]	
СВ часть Тихого оке- ана	Система забора за- бортной воды; >62.5 мкм	8-9200 (2080±2190) шт./м ³	[Desforges et al., 2014]	
СВ часть Тихого оке- ана	Манта-трал; > 505 мкм	0.004-0.19 шт./м ³	[Doyle et al. 2011]	
Устье реки Янцзы и Восточно-Китайское море	 (1) Устье: погружной насос, сито, >32 мкм; (2) море: нейстонная сеть, > 333 мкм 	$\begin{array}{c} 500-~^{}-10^4 \ \text{mt./m}^3 \\ (1) \ 4137.3^{\pm}2461.5 \ \text{mt./} \\ \text{m}^3 \text{; (2) } 0.167^{\pm}0.138 \ \text{mt./} \\ \text{m}^3 \end{array}$	[Zhao et al., 2014]	
Южная часть Север- ного моря	Фильтр; >80 мкм	6×10 ⁴ шт./м ³ для фраг- ментов; 9×10 ⁴ шт./м ³ для воло- кон	[Dubaish, Liebezeit, 2013]	
Арктические моря, Северный Ледови- тый океан	Морской лёд; >22 мкм	38-234 шт./м ³	[Obbard et al., 2014]	
Арктические моря, Северный Ледови- тый океан	Ледовый покров, па- ковый лёд; >11 мкм	От (1.1±0.8)×10 ⁶ до (1.2±1.4)×10 ⁷ шт./м ³	[Peeken et al., 2018]	
Арктика, у Шпиц- бергена	Плавающий морской лёд и водная толща до 1000 м; >10 мкм	Вода: 0.7–48 шт./л; Лёд: 221–1054 шт./л (158±155 шт./л)	[von Friesen et al., 2020]	
Эстуарии: (1) Чарльстон-Харбор и (2) Винья-Бэй на юго-востоке США (Южная Каролина)	Пробоотборник – верхний микрослой воды; >63 мкм	(6.6–30.8)×10 ³ шт./м ³ ; (1) 6.6±1.3 шт./л; (2) 30.8±12.1 шт./л	[Gray et al., 2018]	
Скаггерак-Каттегат (БМ)	Погружные насо- сы, поверхностный слой; >10 мкм и >300 мкм	>10 мкм: (4.4-94.0)×10 ³ шт./м ³ ; >300 мкм: ~0 до ~10 шт./м ³	[Norén et al., 2014]	

487

Метод, размерный Район Концентрации Источники ряд Донные отложения Балтийское море Дночерпатель Ван [Esiukova et al., 2020b] 103-10179 шт./кг сух. Вина, Океан-50, донвеса; ный трал; >174 мкм 0-252 фрагменты/кг сух. веса: 8-893 плёнки/кг сух. веса; 55-9226 волокна/кг сух. веса Токийский залив Трубка-пробоотбор-1845-5385 шт./кг сух. [Matsuguma et al., 2017] ник; >315 мкм веса; (20-60)×10³ шт./м² 2188.7±1164.4 шт./кг Онежское озеро Дночерпатель Пе-[Zobkov et al., 2020a] терсона, бокс-косух. веса pep Box Corer Grab (Hydrobios); >174 мкм Река Святого Лав-[Castañeda et al., 2014] **Дночерпатель** Пе-Микросферы: рентия (Северная терсона (930 см²) и в среднем малый дночерпатель (13.83±13.68)×10³ шт./ Америка) Понара (225 см²); M²; >0.4 мм локально до (136.93±83.95)×10³ шт./ м² (1369 шт./л); максимум 3.98×10⁵ шт./м² (3980 шт./л) Пробоотборник 24-253 шт./кг сух. Хиросимский залив [Sagawa et al., 2018] Смита-Макинтайра; веса; >0.3 MM $(1.0-10.4) \times 10^3 \text{ mt./m}^2$ 4356±675 шт./кг сух. [Bergmann et al., 2017] Арктика, пролив Видеоуправляемый Фрама к западу от много-контейнервеса (42-6595 шт./кг ный пробоотборник; Шпицбергена сух. веса); >11 мкм $0.32-24.74 \text{ mt./cm}^2 =$ (3.2-247.4) ×10³ шт./м² Пляжевые отложения Хиросимский залив Линия высокого 5-1245 шт./кг сух. [Sagawa et al., 2018] прилива 0.3-<5 мм веса; 80-18.06×10³ шт./м² Побережье ЮВ Бал-Пляж: поверхность, 2-572 шт./кг сух. веса; [Chubarenko et al., тики (Калининградямы, ступени, штормаксимум 400-600 2018a] ская обл.) мовые заплески; шт./кг сух. веса 0.5-5 мм Перу, Лима От 16.67±4.26 до [De-la-Torre et al., 2020] Пляж, трансекты: по 489.7±143.5 шт./м² 6 в приливной, и по 6 в супралитораль-

ной; 1-4.75 мм

Таблица 15.4.5П (продолжение)

Таблица 15.4.5П (окончание)

Район	Метод, размерный ряд	Концентрации	Источники
Гавайи	2 пляжа, по 3 ква- драта штормового заплеска; 0.5–8 мм	Пересчёт из данных: (5.402–9.594)×10 ³ шт./ ^{M²}	[Young, Elliott, 2016]
Восточно-Фризские острова (Северное море)	Линия высокого прилива на пляже	До 49.6×10 ³ шт./кг сух. веса	[Liebezeit, Dubaish, 2012]
Юго-восточное побережье Южной Африки	21 пляж, 12 в зали- вах и 9 на открытой части (3 повторно- сти на линиях при- лива); 0.065–5 мм	От 688.9±348.2 до 3308±1449 шт./м²	[Nel, Froneman, 2015]
Побережье ЮВ Бал- тики (Калининград- ская обл.)	13 пляжей, 60 образ- цов; 0.5–5 мм	0.2–175.3 шт./кг сух. веса; 7–5560 шт./м ² ; 6.80×10 ⁻³ -8.38 мг/г сух. веса; 0.067–16 г/м ²	[Esiukova, 2017]
Куршская коса, ЮВ Балтика (Калинин- градская область и Литва)	4 зоны пляжа: урез, текущий заплеск, берма, штормовой заплеск, 6 пляжей по 4 зоны в 2–3 повтор- ностях; 0.5–5 мм	5–1343 шт./кг сух. веса; 115±61 шт./кг сух. веса; (0.185–27.692)×10 ³ шт./ м ² ; 3155±1308 шт./м ²	[Esiukova et al., 2020a и Chubarenko et al., 2020b]

Таблица 15.4.6П

Количественное распределение пластиковых частиц по размерным и цветовым категориям, по химическому
составу (диапазоны, %)

Район	Тип пробы	Размеры МП	Тип частиц	Цвет частиц	Вид пластика	Источники
СВ Тихого океана	Вода, на глу- бине 4.5 м от поверхности	64.8–5810 мкм; в среднем: 606±221 мкм	Волокна (75%)	Синий, красный, чёрный и фиоле- товый	Нет	[Desforges et al., 2014]
Берингово и Чукотское море; СЗ Ти- хого океана	Вода, поверх- ностный слой	В среднем: 1.56±0.89 мм; <1 мм (52.5%); Тихий океан (1.73±1.06 мм); Берингово море (1.57±0.89 мм); Чукотское море (1.39±0.74 мм)	Волокна (95.9%); фраг- менты (3.6%); плёнки (0.5%)	Белый (70.5%); чёрный (13.5%); красный (7.2%) и жёлтый, синий, зелёный, бесцвет- ный.	РЕТ (67.5%), PP (10.5%), PA (7.4%), PE (5.9%), AC (3.9%), Rayon, CE/CA (2.9%), др. (1.9%)	[Mu et al., 2019a]
Жёлтое и Вос- точно-Китай- ское море	Донные отло- жения, от 10 м до 115 м	19.5–4953.2 мкм (в среднем: 439.5±298.4 мкм); 60–200 мкм (32%); 200–500 мкм (31%); 500–1000 мкм (26%); 1–5 мм (11%); т.о. <1000 мкм (89%)	Волокна (77%); фраг- менты (17%); плёнки (5%) пеллеты (1%)	Синий (35%), бес- цветный (29%), бе- лый (11%), чёрный (11%), красный (8%), серый (6%)	Cellophane (37.2%), PET (21.6%), PE (17.6%), PES, (11.8%), AC (9.8%), CE (2%) и др.	[Zhang et al., 2019]
Арктика, про- лив Фрама к западу от Шпицбергена	Донные отло- жения, от 2342 м до 5570 м	≤25 мкм (78%); <150 мкм (99%)	Частицы всех типов	Белый, чёрный или серый; разно- цветные – не пла- стики	СРЕ (38%), РА (22%); РР (16%); NBR (8%); РЕТ; PVC; РТFЕ; РСL; РС; POM; РЕ (окисл), PE, PS, и др.	[Bergmann et al., 2017]
Северный Ледовитый океан (к Ю и ЮЗ от Шпиц- бергена)	Вода, поверх- ностный слой и с глубины 6 м	0.25–7.71 мм; в среднем 1.93±1.22 мм	Волокна (95%), фраг- менты (4.9%), плёнки (<0.1%)	Чёрный (45%), си- ний (29%) и др.	PES (15%), PA (15%), PE (5%), AC (10%), PVC (5%), CE (возможно Rayon) – 30%, не установлено (20%)	[Lusher et al., 2015]

Таблица 15.4.6П (продолжение)

Район	Тип пробы	Размеры МП	Тип частиц	Цвет частиц	Вид пластика	Источники	
Североат- лантический круговорот	Поверхност- ный и подпо- верхностный слои 0–5 м	0.5–207 мм; Медиана: 1.5 мм	Фрагменты (46.6%), плён- ки (45.4%) во- локна (7.9%), пеллеты (0.05%), пены (0.008%)	Нет	PE (84.7 %), PP (15.3 %)	[Reisser et al., 2015]	
Хиросимский залив	Вода, поверх- ностный слой	FPS: >2 мм (18%); <1 мм (41%); в среднем 1.3мм; PE, PP: >2 мм (19%); <1 мм (39%), в среднем 1.4мм	Частицы всех типов	Нет	РЕ (43%), РР (23%), FPS (21%), PS (0%) и другие (PA, EVA, PAK, PVC, PCL, PMMA) (13%)	[Sagawa et al., 2018]	
Хиросимский залив	Донные отло- жения, 18-35 м	FPS: >2 мм (3%); <1 мм (61%); в среднем 1мм; PE, PP: >2 мм (13%); <1 мм (40%); в среднем 1.3мм	Частицы всех типов	Нет	FPS (79%), PE (13%), PP (6%), PS (1%) и другие (PA, EVA, PAK, PVC, PCL, PMMA) (2%)	[Sagawa et al., 2018]	
Хиросимский залив	Пляжевые от- ложения, ли- ния высокого прилива	FPS: >2 мм (54%); <1 мм (13%), в среднем 2.3 мм; PE, PP: >2 мм (39%); <1 мм (24%); в среднем 1.6мм	Частицы всех типов	Нет	FPS (90%), PE (5%), PP (3%), PS (0%) и другие (PA, EVA, PAK, PVC, PCL, PMMA) (2%)	[Sagawa et al., 2018]	

Таблица	15.4.6П	(продолжение)
---------	---------	---------------

Район	Тип пробы	Размеры МП	Тип частиц	Цвет частиц	Вид пластика	Источники
Токийский залив	Донные отло- жения, 5–7 м	Массово 0.3–1 мм; и немного 1–5 мм	Фрагменты (75%), во- локна (15%), микросферы (4%) и плён- ки/ хлопья	Белый (57%), ко- ричневый (17%), чёрный (14%), красный, синий и зелёный	PE, PP, PVC, PET, PAK, PS, PA, PCL, EVA и др.	[Matsuguma et al., 2017]
Острова Чонгминг в устье Янцзы (Китай)	Поверхност- ный слой воды (глубина до 5 см)	>300 мкм; много <2000 мкм; редко 2–5 мм; преобладает <1мм; 300–4000 мкм – в воде больше чем в донных	Фрагменты (39.2%), во- локна (33.3%), плёнки (19.6%), гра- нулы (7.8%)	Белый (64.7%), си- ний, прозрачный (9.8%), жёлтый, чёрный, красный, коричневый и зе- лёный	РЕ (37.3%), PP, α-CE (27.5%), PET, CA, PA, PB, PMMA, Cello- phane, PU и др.	[Li et al., 2020]
Острова Чонгминг в устье Янцзы (Китай)	Донные отло- жения, слой 5–10 см, устье реки	>75 мкм; много <2000 мкм; редко 2–5 мм; преобладает <1мм	Фрагменты (23.8%), во- локна (66.7%), плёнки (9.5%), грану- лы (0.0%)	Белый (11.4%), си- ний, прозрачный (16.2%), жёлтый, чёрный, красный, коричневый и зе- лёный	PE, PP (28.6%), α-CE (24.8%), PET, CA, PA, PB, PMMA, Cel- lophane, PU и др.	[Li et al., 2020]
Перу, Лима, пляжи	Пляж, тран- секты: по 6 в приливной, и по 6 в супра- литоральной; верхний 1 см	1–4.75 мм: 1–2.8 мм (54.2%); 2.9–4.75 мм (45.8%))	Пены (78.3%), фрагменты (17.38%)	Белый (84.8%), си- ний (4%), красный (2.6%), зелёный (2.2%), жёлтый (2%), другие (3.2%)	PS (XPS/EPS) (78.3%), HDPE, PP	[De-la-Torre et al., 2020]

Таблица 15.4.6П (продолжение)

Район	Тип пробы	Размеры МП	Тип частиц	ип частиц Цвет частиц Вид пластика		Источники
Гавайи, пля- жи	2 пляжа, по 3 квадрата штормового заплеска	0.5-8 мм: 0.5-1мм (40%); 1-2 мм (25%); 2-4 мм(27%); 4-8 мм (8%)	Фрагменты (93.2%), пел- леты / грану- лы (6,8%). Пеллеты / гранулы: круглые/ди- ски (93.1%); цилиндриче- ские (6.9%). Преобладал размер 2–4 мм (95.9%)	Белый / про- зрачный (71.8%,) синий (8.5%), зе- лёный (7.5%), чёр- ный/ серый (7.3%,) красный/ розовый (2.6%), жёлтый (1.2%), оранжевый (0.6%), коричне- вый (0.3%), фиоле- товый (0.2%); Гранулы белые (87.7%), чёрные (12.2%), 1 синяя и 1 коричневая	PE, PP	[Young, Elliott, 2016]
Балтийское море, у побе- режья Поль- ши донные отложения	(1) 11–18 м (4 станции, пе- ски); (2) 70–106 м (2 станции, илы/ глины)	<5 мм: в диапазоне 0.1–4 мм преобладали 0.1–2 мм (64%)	Волокна, плёнки, фраг- менты; волокон в 13 раз больше плёнок и фрагментов	Волокна прозрач- ные (73%)	PEST (50%), PVA (25%)	[Graca et al., 2017]
Балтийское море, пляжи Польши	2 пляжа; (1) 5 выборок до шторма; (2) 5 выборок после шторма	<5 мм: в диапазоне 0.1–5 мм преобладали 0.1–2 мм (82%)	Волокна, плёнки, фрагменты; волокна пре- облалали	Волокна: прозрач- ные (76%), крас- ные (6%), синие (17%) и зелёные (1%)	PEST (27%), EPM (18%); (1) EVA, PE и PEST; (2) EPM, PEST, PVC, PAN, PVA	[Graca et al., 2017]

Таблица 15.4.7П

Рекомендованные обзоры методов и методик

Год	Источники
2012	Hidalgo-Ruz V., Gutow L., Thompson R.C., Thiel M. (2012) Microplastics in the ma- rine environment: a review of the methods used for identification and quantification. Environmental Science and Technology 46, 3060–3075. DOI: 10.1021/es2031505
2013	Claessens M., Van Cauwenberghe L., Vandegehuchte M.B., Janssen C.R. (2013) New tech- niques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. Ma- rine Pollution Bulletin 70, 227–33. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.03.009
2015	Filella M. (2015) Questions of size and numbers in environmental research on microplas- tics: methodological and conceptual aspects. Environmental Chemistry 12, 527–538. DOI: 10.1071/EN15012
2015	Masura J., Baker J., Foster G., Courtney A. (2015) Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic par- ticles in waters and sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48. 31 p
2015	Rocha-Santos T., Duarte A.C. (2015) A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. TrAC Trends in Analytical Chemistry 65, 47–53. DOI: 10.1016/j.trac.2014.10.011
2015	Song Y.K., Hong S.H., Jang M., Han G.M., Rani M., Lee J., Shim W.J. (2015) A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples. Marine Pollution Bulletin 93, 202–209. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.01.015
2015	Van Cauwenberghe L., Devriese L., Galgani F., Robbens J.R., Janssen C. (2015) Microplas- tics in sediments: a review of techniques, occurrence and effects. Marine Environmental Research. 111, 5–17. DOI: 10.1016/j.marenvres.2015.06.007
2016	Besley A., Vijver M.G., Behrens P., Bosker T. (2016) A standardized method for sampling and extraction methods for quantifying microplastics in beach sand. Marine Pollution Bulletin 114, 77–83. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.08.055
2016	Dehaut A., Cassone A-L., Frere L., Hermabessiere L., Himber C., Rinnert E., Riviere G., Lambert C., Soudant P., Huvet A. et al. (2016) Microplastics in seafood: benchmark proto- col for their extraction and characterization. Environmental Pollution 215, 223–233. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.05.018
2016	Li W.C., Tse H.F., Fok L. (2016) Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. Science of the Total Environmental 566–567, 333–349. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.084
2016	Magnusson K., Eliasson K., Fråne A., Haikonen K., Hultén J., Olshammar M., Stadmark J., Voisin A. (2016) Swedish Sources and Pathways for Microplastics to the Marine Environ- mental Number C 183.March 2016. Report. https://www.ivl.se/webdav/files/Rapporter/ C183.pdf
2016	Mecozzi M., Pietroletti M., Monakhova Y.B. (2016) FTIR spectroscopy supported by sta- tistical techniques for the structural characterisation of plastic debris in the marine envi- ronment: application to monitoring studies. Marine Pollution Bulletin 106, 155–161. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.03.012
2016	Qiu Q., Tan Z., Wang J., Peng J., Li M., Zhan Z. (2016) Extraction, enumeration and identi- fication methods for monitoring microplastics in the environment. Estuarine, Coastal and Shelf Science 176, 102–109. DOI: 10.1016/j.ecss.2016.04.012
2016	Kovač Viršek M., Palatinus A., Koren Š., Peterlin M., Horvat P., Kržan A. (2016) Protocol for Microplastics Sampling on the Sea Surface and Sample Analysis. J. Vis. Exp. 118, e55161, DOI: 10.3791/55161.

Таблица 15.4.7П (продолжение)

2016	Setälä O., Magnusson K., Lehtiniemi M., Norén F. (2016) Distribution and abundance of surface water microlitter in the Baltic Sea: a comparison of two sampling methods. Marine Pollution Bulletin 110 (1), 177–183. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.06.065
2017	Auta H.S., Emenike C.U., Fauziah S.H. (2017) Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. Environment International 102, 165––176. DOI: 10.1016/j.envint.2017.02.013.
2017	Booth A.M., Kubowicz S., Beegle-Krause C., Skancke J., Nordam T., Landsem E., Throne-Holst M., Jahren S. (2017) Microplastic in Global and Norwegian Marine Environments: Distributions, Degradation Mechanisms and Transport. M-918 2017. Norwegian Environment Agency. P. 147. https://www.miljodirektoratet.no/globalassets/publikasjoner/m918/m918.pdf
2017	Hanvey J., Lewis P., Lavers J., Crosbie N., Pozo K., Clarke B. (2017) A review of analytical techniques for quantifying microplastics in sediments. Analytical Methods 9 (9), 1369. DOI: 10.1039/c6ay02707e
2017	Miller M., Kroon F., Motti C. (2017) Recovering microplastics from marine samples: A review of current practices. Marine Pollution Bulletin 123 (1), 6–18. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.08.058
2017	Rocha-Santos T., Duarte A.C. (2017) Characterization and analysis of microplastics. Ro- cha-Santos, T. A. P., Duarte, A.C. (Eds.), ed. 1. Vol. 75. 286 p. Amsterdam: Elsevier. ISBN: 9780444638984 0444638989. https://www.elsevier.com/books/characterization-and-anal- ysis-of-microplastics/rocha-santos/978-0-444-63898-4
2017	Shim W.J., Hong S.H., Eo S. (2017) Identification methods in microplastic analysis: a review. Anal Methods 9, 1384–1391. DOI: 10.1039/C6AY02558G
2018	Araujo C., Nolasco M., Ribeiro A., Ribeiro-Claro P. (2018) Identification of microplastics using Raman spectroscopy: Latest developments and prospects. Water Research 142, 426–440. DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.060
2018	Barrows A.P.W., Cathey S.E., Petersen C.W. (2018) Marine environment microfiber contam- ination: global patterns and the diversity of microparticle origins. Environmental Pollu- tion 237, 275–284. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.02.062
2018	Frias J., Pagter E., Nash R., O'Connor I., Carretero O., Filgueiras A., Viñas L., Gago J., An- tunes J., Bessa F., Sobral P., Goruppi A., Tirelli V., Pedrotti M.L., Suaria G., Aliani S., Lopes C., Raimundo J., Caetano M., Palazzo L., Lucia G.A.d., Camedda A., Muniategui S., Grueiro G., Fernandez V., Andrade J., Dris R., Laforsch C., Scholz-Böttcher B.M., Gerdts G. (2018) Standardised protocol for monitoring microplastics in sediments. JPI-Oceans BASEMAN project. (DOI: 10.13140/RG.2.2.36256.89601/1)
2018	Gago J., Filgueiras A., Pedrotti M.L., Caetano M., Frias J. (2018) Standardised protocol for monitoring microplastics in seawater. Deliverable 4.1. JPI-Oceans BASEMAN Project. 33 p. DOI: 10.25607/OBP-605
2018	Kroon F., Motti C., Talbot S., Sobral P., Puotinen M. (2018) A workflow for improving esti- mates of microplastic contamination in marine waters: A case study from North-Western Australia. Environmental Pollution 238, 26–38. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.03.010
2018	Li J., Liu H., Paul Chen J. (2018) Microplastics in freshwater systems: a review on occur- rence, environmental effects, and methods for microplastics detection. Water Res. 137, 362–374. DOI: 110.1016/j.watres.2017.12.056.
2018	Mai L., Bao L., Shi L. et al. (2018) A review of methods for measuring microplastics in aquatic environments. Environmental Science Pollution Research 25, 11319–11332. DOI: 10.1007/s11356-018-1692-0.

Таблица 15.4.7П (продолжение)

2018	Rezania S., Park J., Md Din M.F. et al. (2018) Microplastics pollution in different aquatic environments and biota: A review of recent studies. Marine Pollution Bulletin 133, 191–208. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.05.022.
2018	Sartain M. (2018) Microplastics Sampling and Processing Guidebook, Mississippi: Mississippi State University. http://extension.msstate.edu/sites/default/files/publications/p3243.pdf.
2018	Silva A.B., Bastos A.S., Justino C.I.L., da Costa J.P., Duarte A.C., Rocha-Santos T.A.P. (2018) Microplastics in the environment: challenges in analytical chemistry – a review. Analytica Chimica Acta 1017, 1–19. DOI: 10.1016/j.aca.2018.02.043
2018	Wang W., Wang J. (2018) Investigation of microplastics in aquatic environments: An overview of the methods used, from field sampling to laboratory analysis. Trends in Analytical Chemistry 108, 195–202. DOI: 10.1016/j.trac.2018.08.026
2019	Fischer M., Scholz-Böttcher B.M. (2019) Microplastics analysis in environmental sam- ples-recent pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry method improvements to increase the reliability of mass-related data. Analytical Methods 11, 2489–2497. DOI: 10.1039/C9AY00600A
2019	Forrest S.A., Holman L., Murphy M., Vermaire J.C. (2019) Citizen science sampling pro- grams as a technique for monitoring microplastic pollution: results, lessons learned and recommendations for working with volunteers for monitoring plastic pollution in fresh- water ecosystems. Environmental Monitoring and Assessment 191 (172). DOI: 10.1007/ s10661-019-7297-3
2019	Hartmann N.B., Hüffer T., Thompson R.C., Hassellöv M., Verschoor A., Daugaard A.E., Rist S., Karlsson T., Brennholt N., Cole M., Herrling M.P., Hess M.C., Ivleva N.P., Lusher A.L., Wagner M. (2019) Are we speaking the same language? Recommendations for a definition and categorization framework for plastic debris. Environmental Science and Technology 53, 1039–1047. DOI: 10.1021/acs.est.8b05297.
2019	Li D., Peng G., Zhu L. (2019) Progress and prospects of marine microplastic research in China. Anthropocene Coasts 2, 330–339. DOI: 10.1139/anc-2018-0014
2019	Prata J.C., da Costa J.P., Duarte A.C., Rocha-Santos T. (2019) Methods for sampling and de- tection of microplastics in water and sediment: a critical review. Trends Anal. Chem. 110, 150–159. DOI: 10.1016/j.trac.2018.10.029
2019	Primpke S., A. Dias P., Gerdts G. (2019) Automated identification and quantification of mi- crofibres and microplastics. Analytical Methods 11, 2138–2147. DOI: 10.1039/C9AY00126C
2019	Rodrigues J., Duarte A., Santos-Echeandía J., Rocha-Santos T. (2019b) Significance of inter- actions between microplastics and POPs in the marine environment: A critical overview. TrAC Trends in Analytical Chemistry 111, 252–260. DOI: 10.1016/j.trac.2018.11.038
2019	Rodrigues S.M., R. Almeida C.M., Ramos S. (2019a) Adaptation of a laboratory protocol to quantity microplastics contamination in estuarine waters. MethodsX 6, 740–749. DOI: 10.1016/j.mex.2019.03.027
2019	Serra-Gonçalves C., Lavers J.L., Bond A.L. (2019) Global Review of Beach Debris Monitor- ing and Future Recommendations. Environmental Science and Technology 53 (21), 12158– 12167. DOI: 10.1021/acs.est.9b01424.
2019	Sharma R. (2019) Experimental analysis of microplastics in beach sediment samples by density separation and microscopic examination. Degree Thesis. 48 p. https://www.the-seus.fi/handle/10024/159874
2019	Stock F., Kochleus C., Bänsch-Baltruschat B., Brennholt N., Reifferscheid G. (2019) Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environmente A review. TrAC Trends in Analytical Chemistry 113, 84–92. DOI: 10.1016/j. trac.2019.01.014

Таблица 15.4.7П (окончание)

2019	Triebskorn R., Braunbeck T., Grummt T. et al. (2019) Relevance of nano- and microplastics for freshwater ecosystems: A critical review. Trends in Analytical Chemistry 110, 375–392. DOI: 10.1016/j.trac.2018.11.023
2019	Zarfl C. (2019) Promising techniques and open challenges for microplastic identification and quantification in environmental matrices. Analytical and Bioanalytical Chemistry 411, 3743–3756. DOI: 10.1007/s00216-019-01763-9
2020	Bianco V., Memmolo P., Carcagnì P., Merola F., Paturzo M., Distante C., Ferraro P. (2020) Microplastic Identification via Holographic Imaging and Machine Learning. Adv. Intell. Syst. 2 (2), 1900153. DOI: 10.1002/aisy.201900153

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

агрегация 83-86, 122, 133-135, 166, 195 агрегаты 122, 134–135, 166 батометр Нискина 329 биоаккумуляция 24, 30, 37 биообрастание 80-82, 95-96, 133-134, 195 бокс-корер 337, 340 ветровое перемешивание 135, 139 ветровой дрейф 92 взмучивание 142-153 вспененный пластик 230 геосинтетические материалы 245 гетероагрегация 83,85 деградация пластика – биодеградация 75, 76, 78 – минерализация 74–75 - старение материала 74-78, 155-157, 165, 186-187, 192 - фрагментация 74, 79, 170, 154–194 дночерпатель 313, 337, 338 донные отложения 323-324, 337-352, 360-361 жидкое окисление 227, 288, 303, 306, 314 идентификация 257, 269, 321, 274, 314, 316, 353-362 искусственные эталонные частицы 290 каскад из сит 327, 330, 338, 347, 350, 352 конвекция 136–138 консервация проб 339, 341 концентратор 339, 340, 342 концентрированная проба 323-325, 339, 344, 352-354 лучевой трал 329, 330 манта-трал 252-254, 262, 325-327, 339, 340, 342, 352 масс-спектрометрия 353, 354, 358, 359 метод – NOAA 324, 344 - NOAA модифицированный 227

```
– Frame 204, 208, 211
  - OSPAR 201, 204, 208, 212, 221
  – Rake 04, 208, 211
микропластик – определение 7, 12
  – вторичный 27
  - концентрация 18, 23, 24
  – первичный 26
  - размер 20, 25, 51–54, 57-61, 68, 99, 114, 136, 140, 143, 147, 151, 164
  – текстура поверхности 65
  - форма 65, 67, 100, 115, 122, 124–130, 136, 140, 143, 147, 150
  - цвет 71-73
многоуровневый трал 329, 330
морской мусор – определение 199, 223
  – источники 202, 209, 224
  – макромусор 210
  – мезомусор 201, 210
  – микромусор 201, 210
  – типы 202
морской снег 84, 134–135, 141
мусорные острова в океане 18–20

    – большое тихоокеанское мусорное пятно 22

мюнхенский сепаратор 282, 340, 348, 349, 350
нейстонная сеть 262, 324–329, 340, 342
окисление 340
параметр Шильдса 142, 147–148
парафин 206
пеллеты 27, 112, 119, 121, 124, 130, 144–148, 152, 154, 170
  – фекальные 128, 134, 139
пиролиз – газовая хроматография 353, 354, 358, 359
пластик – определение 38
  – аморфность 46
  - в живых организмах 12, 30-31, 54
  – кристалличность 46

    объёмы производства 17,64

  – реактопласты (термосеты) 41, 44–46
  - термопласты 41-44
  – эластомеры 41
пластисфера 34
плотностное разделение 227, 289, 324, 338, 344, 347, 349
пляжевые отложения 324, 331, 337, 344, 350, 352, 360, 361
поверхностный микрослой 327, 328
полимеры 39,75-76
  – виды 61,64
  – искусственные 39,41
```

– природные 40 - синтетические 39 полнообъёмная проба 323, 324, 328, 329, 349 пробоотборник 327, 328, 329, 330, 337, 338, 340, 341, 342, 359 пробоподготовка 321, 344, 359, 360, 361 просеивание 324, 335, 350, 351, 352 расщепление кальцитовой фракции 289 сепарация 340, 346, 349, 355 сеть пробоотборная 324, 325, 326, 327, 329, 330 сигаретные окурки 210, 216 синтетические волокна 124-127, 131, 139-140, 147, 149-150, 166 система забора забортной воды 329, 330, 338, 340 скорость – всплытия 113, 119–121, 124, 128, 130–131, 133, 135–136, 139 - оседания 112-141, 150 - терминальная 96-98, 103-108 спектроскопия 349, 353-360 – ИК-Фурье 349, 354, 358, 359,360 – микрорамановская (µ-Raman) 268 – Рамановская 354, 358, 359, 360 – рентгеновская 356, 358, 359 стратификация 140 стратометр 337, 338 турбулентность 138 ультразвуковая ванна 340, 351, 352 фильтрация 324, 325, 328, 331, 338, 340, 341, 342, 343, 344, 349, 350 фильтр – мембранный 349 – стекловолоконный 349 флоккуляция 83 флотация 302 флуоресцентное окрашивание Nile Red 354 фрагментация 28-29, 55, 74 хранение проб 327, 328, 330, 339, 340, 341, 342 цилиндрический пробоотборник 231 шкала Колмогорова 237 экстракция 288, 321, 339, 340, 342, 343, 344, 346, 347, 349, 352, 356 электронная микроскопия 354, 356, 358, 359 Continuous plankton recorder (CPR) 329, 330, 353 Multiple Use Microlayer Sampler (MUMS) 328 PLEX (PLastic EXplorer) 262, 331 Rotating drum sampler (RDS) 327, 328

Научное издание

Чубаренко И.П., Есюкова Е.Е., Хатмуллина Л.И., Лобчук О.И., Исаченко И.А., Буканова Т.В.

Микропластик в морской среде

ООО «Издательство «Научный мир» Тел./ факс (499) 251-01-62 E-mail: naumir@naumir.ru 127055, Москва, Тихвинский переулок, д. 10/12, корп. 4 Подписано к печати 04.07.2021 Формат 60×84/8. Печать офсетная. 65 печ. л. Тираж 300 экз. Заказ № 9997

Часть І



Рис. 1.1.3ВК. Количество (*a*) и общая масса (б) микропластика на 1 км² поверхности океана по данным 27 экспедиций, проведённых с 1971 по 2013 г. Шкалы даны в логарифмическом представлении Рисунок адаптирован из [Van Sebille et al., 2015] с разрешения IOP Publishing, Соругіght © 2015



Рис. 2.2.3ВК. Относительная распространённость видов полимеров частиц МП в разных зонах отбора проб. Количество исследований в каждой зоне указано (n) Рисунок из [Erni-Cassola et al., 2019] с разрешения авторов и Elsevier, Copyright © 2019



Рис. 2.3.1ВК. Примеры частиц микропластика разных форм: трёхмерные – сферы, пеллеты, фрагменты; плоские – фрагменты, хлопья, чешуйки, плёнки; одномерные – лески, нити, волокна Рисунок адаптирован из [Chubarenko et al, 2018] с разрешения Elsevier, Copyright © 2018

						C	ттенки					
	Прозрачность	Чёрный	Т	ёмный		C	Средний		Светлый			Белый
	уровень	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Серый		G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	
	Зелёный		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	
	Бирюзовый		Т1	T2	T3	T4	т5	T6	Т7	тв	т9	
	Циановый		C1	C2	СЗ	C4	C5	C6	С7	C8	C9	
	Небесный		S1	S 2	S 3	S 4	\$5	S6	S 7	58	59	
-	Синий		B1	B2	B3	B4	B 5	B6	B7	B8	B9	
Цвета	Фиолетовый		V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9	
	Пурпурный		М1	M2	МЗ	M4	M5	M6	M7	M8	M9	
	Розовый		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	
	Красный		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	
	Оранжевый		01	02	03	04	05	06	07	08	09	
	Коричневый		W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8	W9	
	Жёлтый		¥1	Y2	Y3	¥4	¥5	Y6	¥7	Y8	Y9	

Рис. 2.4.1ВК. Палитра из 120 цветовых кодов, которая включает в себя 13 цветов (вертикальная ось) и 9 оттенков (горизонтальная ось) от чёрного до белого (в дополнение к прозрачному / полупрозрачному). Возможно упрощение этой палитры до 42-х цветов путём объединения тёмных, средних и светлых оттенков Рисунок адаптирован из [Marti et al., 2020] с разрешения American Chemical Society, Copyright © 2020



Рис. 2.4.2ВК. Распределение (в процентах) цветов жёстких пластиковых фрагментов (n = 7395), собранных в поверхностных водах Мирового океана, в палитре 120 цветов Pantone. Интегральные (суммарные) распределения по оттенкам и цветам показаны на левой и задней плоскостях, указывая на относительное увеличение количества частиц к самым светлым оттенкам и максимум на жёлтом и коричневом цветах. В график не включены белый, прозрачный / полупрозрачный и чёрный (31, 16 и 7% соответственно) Рисунок адаптирован из [Marti et al., 2020] с разрешения American Chemical Society, Copyright © 2020



Рис. 3.2.1ВК. Пенопластовые поплавки, отрезанные от рыболовной сети, обнаруженной в море, иллюстрируют, почему плавучий пластик может тонуть: здесь поплавок на дне колонизирован ракушками *Balanus (фото A.B. Багаева)* Рисунок адаптирован из [Chubarenko et al., 2018b] с разрешения Elsevier, Copyright © 2018
Часть III



Рис. 7.3.3ВК. Прогнозируемая скорость оседания частиц микропластика

Горизонтальная ось соответствует диаметрам сфер и изометрических цилиндров и длинам отрезков лесок диаметром 0.5 мм. В построении кривых использовались: приближение Дитриха [Dietrich, 1982] – чёрная сплошная линия; приближение Apenca [Ahrens, 2000] – штрихпунктирная линия; и новая аппроксимация, представленная в формуле (7.3.3.3), – штриховая линия. Расчёты производились с использованием безразмерного отношения разности плотности частицы и воды к плотности воды (1 г/см³): Δρ = (ρ_s – ρ)/ρ. Пунктирными линиями обозначены диапазоны характерных значений вертикальных составляющих движений среды в различных гидрофизических процессах. Жёлтая заливка покрывает область расчётных значений скорости оседания частиц в диапазоне значений плотности 1.01–2.3 г/см³, характерном для пластиковых полимеров. Голубой заливкой обозначен диапазон экспериментальных значений скорости оседания волокон

Рисунок адаптирован из [Khatmullina and Isachenko, 2017] с разрешения Elsevier, Copyright © 2016



Рис. 9.1.1ВК. Приурезовая зона пляжа с природным и антропогенным мусором, выброшенным после шторма (*a*) и примеры частиц естественного и антропогенного происхождения (*б*), обнаруженных в нём



Рис. 9.2.1ВК. Распространённые виды пластикового мусора на пляжах Балтийского моря: мешки для мусора из LDPE, одноразовые тарелки из PS, одноразовые стаканы из PP, фрагменты строительной теплоизоляции (вспененный PS). В центре – лабораторные образцы пластиков соответствующего вида, изготовленные для эксперимента из новых изделий Рисунок адаптирован из [Efimova et al., 2018а], Copyright © 2018 Efimova, Bagaeva, Bagaev, Kileso, Chubarenko



Рис. 9.2.2ВК. Лабораторный смеситель с наклонной осью вращения, имитирующий набегание и откат волны в прибойной зоне моря Рисунок адаптирован из [Efimova et al., 2018а], Copyright © 2018 Efimova, Bagaeva, Bagaev, Kileso, Chubarenko



Рис. 9.2.3ВК. Механическая фрагментация образцов пластика в прибойной зоне с различными типами пляжевых отложений: схема первой серии экспериментов.
В нижней части рисунка – типичные примеры частиц на ситах с указанным размером ячейки Рисунок адаптирован из [Efimova et al., 2018а], Copyright © 2018 Efimova, Bagaeva, Bagaev, Kileso, Chubarenko



Рис. 9.3.2ВК. Шарики пенополистирола на линии заплеска волн на пляже



a



б



в



г

Рис. 9.4.1ВК. Исходные образцы пластика (характерный размер 2 см) из LDPE (*a*), твёрдого PS (б), PP (в) и вспененного PS (EPS) (г), а также примеры частиц макро- и микропластика после 24 ч перемешивания с крупной галькой и водой Рисунок адаптирован из [Efimova et al., 2018а], Copyright © 2018 Efimova, Bagaeva, Bagaev, Kileso, Chubarenko





Рис. 9.5.1ВК. Карта юго-восточной части Балтийского моря (*a*) с указанием основных типов пляжевых отложений вдоль береговой линии. Изолиниями показана средняя климатическая высота преобладающих волн; *б* – относительная интенсивность генерации частиц МП берегами Самбийского полуострова согласно зависимости (9.5.1) в условиях средней климатической волны

Рисунок адаптирован из [Чубаренко и др., 2019]





а – постановка задачи: учитываются синусоидальное изменение высоты преобладающих волн,
разные виды пластика и различные отложения на пляже. Изменение скорости образования массы МП
(в относительных единицах) со временем: б – для пляжа с крупной галькой под воздействием волн
постоянной высоты (период волны 2 с); в – для крупногалечного пляжа при развитии шторма
и г – для пляжей с различными отложениями в течение шторма

Рисунок адаптирован из [Чубаренко и др., 2019]

Часть IV



Рис. 10.6.1ВК. Примеры штормовых заплесков с пластиковым мусором на северном побережье Самбийского полуострова (Калининградская область) *(фото Е.Е. Есюковой)*



Рис. 10.6.2ВК. Парафин на линиях штормовых и текущих заплесков *(фото Е.Е. Есюковой)*





б

Рис.10.7.1ВК. Горизонтально-слоистая картина толщи пляжевых отложений: *a*) в ямах в районах (I, II, III); *б*) в разрезах, параллельных береговой линии на нескольких участках северного побережья Самбийского п-ова (см. рис. 10.7.1)

(фото Е.Е. Есюковой)



Рис. 10.8.1ВК. Районы отбора проб на пляжах национального парка «Куршская коса» (см. карту на рис. 10.8.1) *(фото Е.Е. Есюковой)*





а

Рис. 10.8.2ВК. Отбор проб (*a*) и образцы мусора (б), собранного при использовании метода граблей (Sand Rake) для частиц размером более 2 мм на песчаных пляжах Куршской косы (фото Е.Е. Есюковой и Л.И. Хатмуллиной)



Рис. 10.8.3ВК. Образцы микропластика, обнаруженного на пляжах Куршской косы *(фото Е.Е. Есюковой)*



Рис. 10.9.1ВК. Примеры различных видов геосинтетических материалов из берегозащитных и инженерных сооружений с побережья Балтийского моря (Калининградская область) *(фото Е.Е. Есюковой)*



Рис. 10.9.2ВК. Метод сплошного визуального сканирования для отбора и учёта остатков геосинтетических материалов при обследовании пляжевой полосы *(фото Е.Е. Есюковой)*



Рис. 11.2.1ВК. Отбор проб воды с помощью батометров производит Хатмуллина Л.И.



Рис. 11.2.2ВК. Примеры искусственных частиц, найденных в пробах воды: пленки (*a*, *б*), красные, чёрные, синие волокна (*в*, *г*, *д*, *е*), хлопья краски (*e*) Рисунок адаптирован из [Bagaev et al., 2017] с разрешения Elsevier, Copyright © 2017

г

д

е



Рис. 11.3.1BK. Зобков М.Б. при работе с прибором PLEX



Рис. 11.3.2ВК. Этап окисления на водяной бане (фото Е.Е. Есюковой)



Рис. 11.3.3ВК. Примеры частиц МП, полученных с помощью прибора PLEX в юго-восточной части Балтийского моря (фото Е.Е. Есюковой)



Рис. 12.2.1ВК. Экстракция МП по модифицированному методу NOAA, согласно [Zobkov, Esiukova, 20176] (фото Е.Е. Есюковой)



Рис. 12.3.1ВК. При работе с мюнхенским сепаратором, согласно [Zobkov, Esiukova, 20176] (фото Е.Е. Есюковой)



Рис. 12.3.4ВК. Примеры извлечённых из водного столба образцов МП *(фото Е.Е. Есюковой)*



Рис. 12.4.1ВК. Пробоотбор с помощью дночерпателя Ван Вина



Рис. 12.4.4ВК. Примеры МП, извлечённых из донных отложений Балтийского моря *(фото Е.Е. Есюковой)*